# ATMOSPHÄRISCHE SPURENSTOFFE, INSBESONDERE PHOSPHATE IN DEN NIEDERSCHLÄGEN, IHRE HERKUNFT UND IHR ANTEIL BEI DER EUTROPHIERUNG VON SEEN

---

von

Gerhardt Appelt

aus Gablonz an der Neiße

1966

1966 № 54

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535718_0012

# ATMOSPHÄRISCHE SPURENSTOFFE, INSBESONDERE PHOSPHATE IN DEN NIEDERSCHLÄGEN, IHRE HERKUNFT UND IHR ANTEIL BEI DER EUTROPHIERUNG VON SEEN.

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Gerhardt Appelt
aus Gablonz an der Neiße

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen - Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 16.Februar 1966

Dekan: Universitätsprofessor Dr.E.Wirth

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr.M.Knorr

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr.W.Haupt

# Inhaltsverzeichnis

Einleitung

1. Allgemeiner Teil

1. 1 Die Inhaltstoffe der Niederschläge

1. 11 Natürliche Herkunft

1. 12 Industrielle Herkunft

1. 2 Der Phosphat-Phosphor und seine Bedeutung

1. 21 Der oligotrophe See und das Gesetz vom Minimum

1. 22 Der eutrophe See und sein Nährstoffgehalt

1. 3 Der Gesamt-Phosphor und Gesamt-Stickstoff im See

2. Experimenteller Teil

2. 1 Zur Chemie der anorganischen Nährstoffe

2. 11 Zustandsform und Löslichkeit der Stoffe

2. 12 Analysenmethoden und ihre Genauigkeit

2. 2 Methoden der Niederschlagssammlung

2. 21 Verschiedene Geräte und die Anwendung

2. 22 Sommer- und Winteruntersuchungen

2. 3 Untersuchungsbereiche und Ergebnisse

2. 31 Kondensierte Stoffe auf der Pflanzenoberfläche

2. 32 Der Auswaschvorgang durch Niederschläge

2. 33 Der Einfluß von Industrie und Kraftwerken auf die Phosphatgehalte in den Niederschlägen

2. 34 Die Nährstoffe im Niederschlag und im Seewasser

Zusammenfassung

Literaturverzeichnis

## Einleitung

Die Agrikulturchemiker haben sich schon sehr früh mit der Düngewirkung der Niederschläge beschäftigt und eine Anzahl von Stoffen mehr oder weniger genau nachgewiesen und bestimmt. Vor beinahe 30 Jahren haben CAUER und CHR.JUNGE dieses Problem von meteorologischer Seite her berührt. In jüngster Zeit haben sich vor allem die Schweden ROSSBY, EGNER und ERIKSSON (1952-1955) um die Untersuchung und Sichtung schon vorhandener Ergebnisse verdient gemacht. Die Untersuchungen dieser Forscher erfaßten eine jeweils begrenzte Auswahl von anorganischen Stoffen.

Für die Reinhaltung der Oberflächengewässer ist aber vor allem die genaue Kenntnis des Phosphat-Phosphor- und Stickstoffgehaltes in den Niederschlägen und das Wissen um die Herkunft dieser Stoffe von größter Bedeutung.
Von den heute bekannten Quellen für Phosphor und Stickstoff in den Gewässern sind die atmosphärischen Niederschläge dagegen kaum untersucht. Viel diskutiert ist natürlich die Bedeutung der Abwässer von Haushalt und Industrie. Der Mensch scheidet täglich mit Harn und Fäces im Mittel etwa 5 g Phosphat aus. Indirekt bringt der Mensch über die Industrie, die künstlichen Düngemittel, die Waschhilfsstoffe und Füllmittel ebenfalls große Mengen Phosphate und andere Stoffe in die Oberflächengewässer.

Die Sorge um die Phosphate in den Abwässern führt natürlich zur Frage der $PO_4$-Eliminierung als dritte Reinigungsstufe. Dabei vergißt man jedoch, daß auf diesem Weg nur ein Teilerfolg zu erzielen ist, da dort, wo im Mischsystem entwässert wird, in gar nicht vorauszusehendem Maße bei dem Umfang der Niederschläge (am Bodensee z.B. 800 - 1500 mm) Regenauslässe und Umläufe angeordnet werden müssen.

Ferner ist man nicht in der Lage die starke Belastung durch die Phosphatmengen von 237 Bächen und Flüssen mit 11.000 qkm Einzugsgebiet in nennenswertem Umfang herabzusetzen.

Zusammengefaßt bleibt also auch bei vollem Ausbau der Kläranlagen, - woran erst im nächsten Jahrzehnt zu denken ist, - eine unvermeidliche $PO_4$-Belastung auf dem Wasserweg. Sollten dadurch nur wenige Gamma/Liter unvermeidbar sein, so ist natürlich jede zusätzliche $PO_4$-Zugabe, z.B. über die Luft, sehr bedenklich; u.U. so, daß sich die ungeheueren Kosten der $PO_4$-Eliminierung in Kläranlagen gar nicht lohnen würden.
Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich daher mit der Erforschung der Gehalte an Phosphaten und Stickstoffverbindungen in den Niederschlägen und mit ihrer Herkunft.

---

Die Untersuchungen wurden mit Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

# 1. A L L G E M E I N E R  T E I L

## 1.1 Die I n h a l t s t o f f e der Niederschläge

### 1.11 Natürliche Herkunft der Stoffe:

Vor 150 Jahren galt die Luft als Lieferant von Sauerstoff, Kohlendioxyd und Wasser. Um die Mitte des vorigen Jahrhunderts waren die Stickstoffverbindungen in der Luft für die Bedeutung des Pflanzenwachstums noch umstritten (J.v.LIEBIG, LAWES u. GILBERT 1851). Später mußte man diese Meinung ändern.
ERIKSSON (1952) hat erneut gezeigt, daß eine große Anzahl von Stoffen in den Niederschlägen nachweisbar ist, die für die Bodenfruchtbarkeit Bedeutung haben.
Schon 1861 hat DE LUCA neben Nitrat- und Ammoniak-Stickstoff auch Natrium, Kalium, Magnesium, Kalzium, Bor, sowie Schwefel und Chloride und erstmals auch Phosphate in den Niederschlägen nachgewiesen.
Früher galt das Regenwasser als das reinste Wasser. Nach den heutigen Erkenntnissen gehört das Regenwasser zu den unsaubersten und sogar inhaltsreichsten,- und im Hinblick auf die carcinogenen und radioaktiven Stoffe -, sogar zu den bedenklichsten und gefährlichsten Wässern.
Die Emissionen der Städte und der Industrie stören heute die Reinheit der natürlichen Luft bis zur Gesundheitsschädlichkeit für den Menschen.

Die Entwicklung der analytischen Chemie hat es möglich gemacht Stoffe nachzuweisen, die früheren Generationen aus Mangel an Methoden entgangen waren. Bedenkt man, daß die Niederschläge auch Stoffe in geringer Konzentration transportieren und an den Boden und in die Oberflächengewässer einbringen, so ist zu prüfen, inwieweit sie dort als Minimumstoffe von entscheidender Bedeutung sind.

Bei einer durchschnittlichen Regenmenge von 75o mm fallen auf jeden Hektar im Jahr 7,5 Millionen Liter Regenwasser. Sollte ein Stoff auch nur in einer Konzentration von einem Milligramm im Liter enthalten sein, so werden dem Boden oder der Wasserfläche 7,5 kg dieses Stoffes zugeführt. Die Frage woher diese Stoffe stammen muß daher den Hygieniker und den Limnologen in gleicher Weise interessieren, wenn es z.B. um die Zufuhr von Phosphaten und Stickstoffverbindungen in die Seen geht, die wie im Fall des Bodensees einen Minimumstoff darstellen, der in Gamma-mengen pro Liter zugeführt, den See in absehbarer Zeit eutrophiert. Da auf Grund limnologischer Untersuchungen vor 30 Jahren das Bodenseewasser kein lösliches Phosphat enthalten haben soll, ist ein Wert von $>$ 1o Gamma $PO_4$/Liter *) derzeit bereits alarmierend. (ELSTER u. EINSELE 1938)

Die Quellen der Luftverunreinigung können natürlicher und und künstlicher Art sein.

Verwitterung und Vulkanismus liefern im kontinentalen Austausch anorganische Stoffe, die Phosphor- u.Stickstoffverbindungen enthalten. Seit dem Jahre 1500 haben 450 tätige Vulkane neben 5o $km^3$ Lava mindestens 33o $km^3$ Lockermassen ausgeworfen. (BUTZE 1955). Die sichtbaren Aschenwolken des Vesuv erreichen meist nur eine Höhe von 1ooo Metern; nach SÜRING beträgt jedoch die Höhe, die vom Staub erreicht werden kann 27 km. Die in diesen Höhen herrschende starke Luftströmung verteilt die Asche über weite Räume, aus denen sie dann langsam sedimentiert und mit den Niederschlägen in den bodennahen Schichten der Atmosphäre Erdboden und Gewässer erreicht.

Nach WALTHER ist der vulkanische Staub von der gleichen Zusammensetzung wie die Lava und enthält neben $SiO_2$, $Al_2O_3$, FeO, MgO, u.a. auch CaO und $P_2O_5$.

---

*) Phosphat = $PO_4^{---}$ = $PO_4$-Ion, im Folgenden kurz $PO_4$ geschrieben.

FLÜGGE hat schon aufgezeigt, daß der Staub der freien Atmosphäre zu Zweidrittel bis Dreiviertel aus anorganischer Substanz besteht, die zum großen Teil der Festlandsoberfläche entstammt und einen Teil löslicher Salze enthält.
Hauptlieferant solcher Art sind die ariden Böden der Wüste mit geringem Humusgehalt und die humiden Böden der Hochgebirgsregion; während erstere überwiegend aus Silikatgestein bestehen und kaum 1/2 % Ton enthalten, bringen die durch physikalische Vorgänge entstehenden Staubmengen der Gebirge aufgrund ihrer hohen Gehalte an humiden Stoffen einen wesentlichen Anteil der Phosphate und löslichen Stickstoffverbindungen ein. Im süddeutschen Raum ist mit sicherer Einwirkung alpinen Staubes bei Föhnlage zu rechnen (OHLY Chr. 1913). Wie CAUER (1951) zeigte, stehen nicht nur die meernahen Gebiete unter einem deutlichen Einfluß des Salzgehaltes in den Niederschlägen, sondern man kann den Einfluß des Meeres am Salzgehalt der Niederschläge auch über dem Kontinent nachweisen.

Eine beachtliche natürliche Düngung von Land und Gewässern findet durch lebende und tote Organismen und deren Rückstände statt, die sich durch große Vielfalt auszeichnen.
In Analogie zum Plankton im Wasser bezeichnet man diesen Anteil des natürlichen Aerosols als A e r o p l a n k t o n.
In der Luft und im Niederschlag finden sich tote und lebende Insekten, Milben und Bakterien, letztere werden in Höhen bis zu 6ooo Metern nachgewiesen. BERG (1947) gibt für Paris 479o Keime/$m^3$ und für Landgegenden bis 345 Keime/$m^3$ Atemluft an. Die Mikroorganismen haften tot oder lebendig an Staubteilchen.

Das P f l a n z e n r e i c h ist außerdem mit vielerlei Samen, toten und lebensfähigen Keimen von höheren Pflanzen, verschiedenen Arten von Pollen und Sporen der Kryptogamen, Algen, sporenbildenden Schimmelpilzen, mit Pflanzenteilchen,

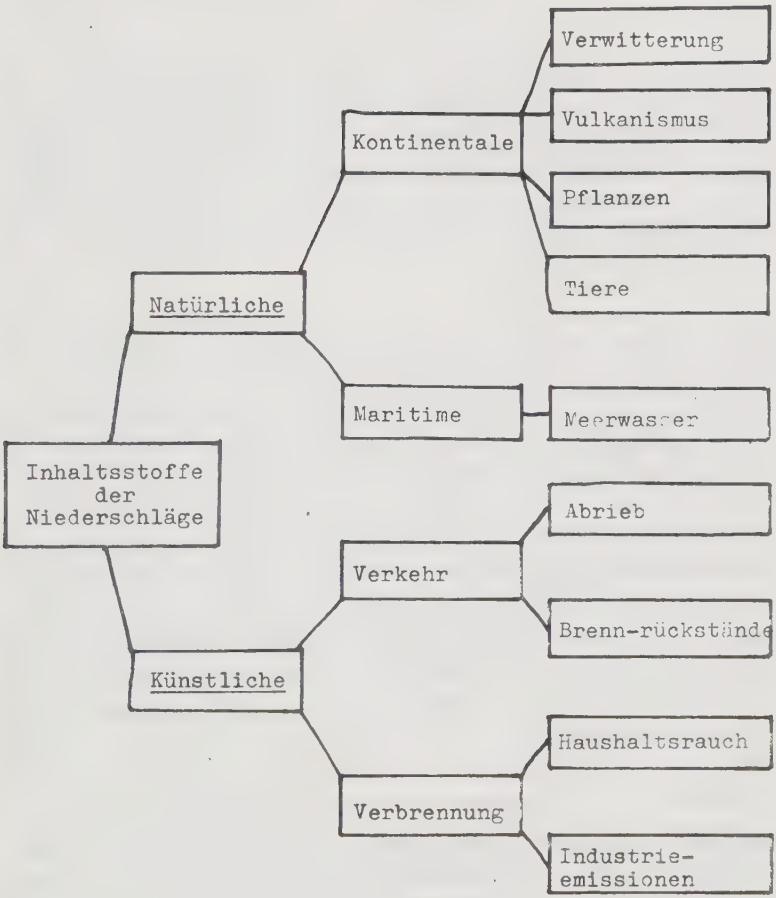
Fasern und Düngebestandteilen in der Luft und im Niederschlag vertreten.
Nach REIFFERSCHEID werden Blütenpollen oft über einige hundert Kilometer mitgeführt. Der Regen, der diesen Staub herauswäscht, wird wegen der gelben Pfützen, die er bildet, "Schwefelregen" genannt.
In Persien ist der "Mannaregen" bekannt, der eine eßbare, dort heimische Flechte abspült, die auf dem vorwiegend trockenen Boden nur leicht aufsitzt und vom Wind emporgetragen wird.

Der B r a n d s t a u b ist schließlich eine seltene aber nicht zu vernachlässigende Komponente der natürlichen Luftverunreinigungen. In Afrika und Nordamerika tritt er regelmäßig in den Dürre-Perioden beim Abbrennen der Steppen auf. Früher hatte das Abbrennen der Moore in Norddeutschland einen wesentlichen Einfluß auf die Beschaffenheit der Luftschichten. Heute ist dieser Art der "Naturstauberzeugung" die mächtigere Luftverunreinigung durch den "Kulturstaub" aus Siedlungen, Verkehr, industrieller Verbrennung und Produktion gefolgt.

Die S e d i m e n t a t i o n fester und gelöster Anteile von Phosphor und Stickstoff aus der Luft und mit Niederschlag auf Erde und Wasser stellt die letzte Stufe eines großen Kreislaufs dieser Stoffe in der Natur dar, wie sie auch INGHAM (1950) zur Erhaltung der Bodenfruchtbarkeit der Wälder angenommen hat. Die Mineralanteile von Vulkan-, Wüsten- oder Festlandstaub gelangen mit dem Niederschlag andernorts wieder in den Boden oder das Wasser und dienen dort als gelöste Nährstoffe dem Aufbau organischer Pflanzen und Tiersubstanz, die ihrerseits teilweise als Aeroplankton an einer anderen Stelle der Erde direkt zum Boden sedimentiert oder aber als Nahrung von Tieren aufgenommen zu einem Teil mit den Fäkalien den Boden wieder zugeführt wird.

So gesehen darf man von der Natur einen gewissen Ausgleich der Stoffe erwarten, der allen Lebewesen zugute kommt.
Dieser natürliche Kreislauf wird heute durch die Einflüsse der Zivilisation und der damit verbundenen Industrialisierung empfindlich gestört.

# QUELLEN der NÄHRSTOFFE



Das Schema zeigt, daß heute der Schwerpunkt für die Herkunft der Inhaltstoffe der Niederschläge nicht mehr auf der Seite der natürlichen Quellen liegt, sondern daß diese ersteren unbedeutend geworden sind neben den sogenannten kulturbedingten, künstlichen Quellen aus Siedlung, Verkehr und Industrie.

Der Atlantische Ozean mit einem Gehalt von o,oo1-o,1 mg $PO_4$/Liter ist ein großer und bedeutender Phosphatspender für die Niederschläge (ATKINS 1928). Im Kanal wurden noch höhere Werte gefunden, vor allem im Winter und in den tieferen Zonen. Im Mittelmeer scheinen die $PO_4$-Konzentrationen nach Untersuchungen von GESSNER (1936) geringer als im Atlantischen Ozean zu sein.

Durch zahlreiche Arbeiten von JUNGE, EGNER und ERIKSSON gilt die Herkunft der Chloride in den Niederschlägen als gesichert. Es sind die Weltmeere mit ihren hohen Salzgehalt, die den Stürmen über den Ozeanen einen Anteil Natriumchlorid mitgeben, der bis weit über den Kontinent transportiert wird und mit den Niederschlägen überall nachweisbar ist. Die Verfrachtung dieses Mineralstoffs über solch weite Strecken ist auch nicht verwunderlich, zumal es als sicher gilt, daß auch im innerkontinentalen Bereich große Salzvorkommen in einiger Distanz in den Niederschlägen leicht nachweisbar sind. So ist zum Beispiel in den Vereinigten Staaten in der Nähe der Salzseen ein deutlich erhöhter Salzgehalt nachgewiesen worden.
So muß festgestellt werden, daß auch der Phosphatgehalt in den Weltmeeren seinen Einfluß über dem Kontinent zeigt. Die Gehalte sind jedoch so niedrig, daß sie bisher an der Nachweisgrenze waren und nicht wahrgenommen werden konnten. Heute sind sie aber sicher ein nicht mehr unauffälliger Anteil des Gehaltes an Phosphat, den wir bestimmen und überall in den Niederschlägen finden. Die niedrigen $PO_4$-Gehalte in den Proben aus den bayerischen Alpen bestehen neben dem vorher genannten humiden Abrieb zu einem großen Anteil aus solchem maritimen Phosphat.

1.12 Künstliche und industrielle Herkunft der Inhaltstoffe

Hauptquellen der künstlichen Luft- und damit der Niederschlagsimmissionen sind der V e r k e h r in seinen vielfältigen Formen und die künstliche V e r b r e n n u n g, wie sie durch Siedlungen und Städte und durch die Industrie hervorgerufen wird. So gibt die Weltgesundheitsorganisation an, daß die bei der Brennstoffverfeuerung in den USA frei werdende Kohlendioxydmenge sich jährlich auf etwa 3ooo Mio t beläuft. Die Emission von Schwefeldioxyd durch die Rohölraffinierung in den wichtigsten Industrieländern der Welt erreicht jährlich etwa 1o Mio t und in den Industriegebieten wird pro Monat 15 - 25 t Staub/$km^2$ abgelagert.

Was einst primitive Verkehrsmittel auf sandigen und steinigen Straßen an silikatischen und tonigen Abrieb hervorbrachten, wird heute an anderen Stoffen im motorisierten Verkehr durch Wind und Fahrtwind ( > 14 m/sek ab 6o km) im vielfachen Maßstab auf modernen Verkehrswegen erzeugt.und an den Rändern der Straßen und bis weit in der umliegenden Landschaft verteilt. Die Abriebteilchen der Straßendecke haben Teilchengrößen, die nur durch starke böenartige Winde (wie sie stets durch den Kraftfahrzeugverkehr entstehen) verfrachtet werden. ( > 1oo $\mu$). Kleinere Teilchen, die darunter liegen, werden schon von Windstärken unter 5 m/sek abgeführt. Dieser Abrieb enthält neben wasserunlöslichen organischen Stoffen wasserlösliche Anteile von Mineralstoffen, die zur Pflege der Verkehrswege verwendet und von den Benutzern hinterlassen werden.

Die Umstellung der Eisenbahnen von Kohle beheizten Antriebsmaschinen auf Dieselmotorantrieb hat die Ausschüttung mineralreicher Ruß- und Ascheteilchen im Bereich der vielbefahrenen Eisenbahnstrecken eingeschränkt, und deshalb in den hier besprochenen Zusammenhängen an Bedeutung verloren, dafür aber die große Gefahr der Verseuchung von Ackerland

und Oberflächenwasser mit cancerogenen Stoffen stark vermehrt, zumal in jüngster Zeit gezeigt werden konnte, daß diese gefährlichen Stoffe sogar von den Pflanzen aufgenommen werden. (KNORR, BORNEFF, GRÄF 1965)

Die B r e n n r ü c k s t ä n d e der Kraftfahrzeuge sind mineralstoffrei, soweit es sich um Benzinfahrzeuge handelt, Dieselfahrzeuge stoßen mit ihren beachtlichen Rußmengen auch Mineralanteile aus, die einen löslichen Anteil haben. Es handelt sich beim Dieselruß um Ölruß ähnlicher Art wie wir ihn heute in Städten und Siedlungen als Verbrennungsrückstand aus der Feuerung von Haushalt und Gewerbe antreffen. Daß die Rückstände städtischer Feuerungen und der Straßenstaub den Wert an löslichen Phosphaten und Stickstoffverbindungen im Regen und Schnee beeinflussen, konnte bereits KNORR und KLATTE (1963) bei ersten orientierenden Untersuchungen selbst auf dem Eis des zugefrorenen Bodensees in siedlungsnahen Zonen zeigen.
Der wichtigste und am leichtesten zu bestimmende Faktor unter den zahlreichen, oft sehr schwer zu fassenden Quellen der Luft- und Niederschlagsverunreinigung, ist der Rauch und Staub größerer Industrieansammlungen.

Der Ausbreitungsvorgang von Rauch- und Abgasen der Industrieschlote wurde schon vielfach studiert und beschrieben. (EFFENBERGER 1955)
Über die Mengen von Ruß und Asche in Abhängigkeit vom Ausbreitungsvorgang gibt OST und MIRISCH (1954) folgende Zahlen an:

Durchschnittlicher Flugstaubniederschlag in der Nähe eines Kraftwerkes:

| Km | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| g/m$^2$/Tag | 1,o-2,2/ | o,8-1,5/ | o,7-1,2/ | o,6-1,o |

Der Schwefeldioxydgehalt der Abgase wurde eingehend untersucht und in Abhängigkeit von meteorologischen Faktoren charakterisiert. (EFFENBERGER, FRANKE 1958)

Um einen Maßstab über den Einfluß solcher extremer Verunreinigung der Niederschläge zu bekommen, wurde im Bereich des Großkraftwerkes Franken südlich Nürnberg eine Untersuchung der im Schneeschmelzwasser anzutreffenden löslichen Anteile an Phosphorverbindungen bei Januar-Inversions-Wetterlage ausgeführt. Der größte Teil der gelösten Stoffe im Niederschlag stammt aus Mineralanteilen von Flugasche und Flugstaub. Die Ergebnisse werden weiter unten näher besprochen.

In der unmittelbaren Nähe von Industrieschloten bildet den größten Teil dieser Stoffe der Auswurf der Schlote. In grösserer Entfernung von solchen Zentren wirkt sich der Einfluß von Siedlungen u.U. verstärkend auf diesen Effekt aus. Er ist noch in der Zehnkilometer-Region bei ungünstiger Wetterlage deutlich erkennbar, und konnte im Bereich des Überlinger Sees am Bodensee am sogenannten "Wochenendminimum" der Stoffe im Niederschlag beobachtet werden.
Ferner wurde beobachtet, daß Kammhöhen von 150 bis 200 m über dem See, wie sie um den Überlinger See anzutreffen sind, häufig höhere $PO_4$-Werte aufweisen.
Es wurde ein gewisser immer wieder anzutreffender Minimalpegel an Phosphat- und Stickstoffgehalten in den Niederschlägen festgestellt, der bei den Phosphaten, sowohl aus organischen Pflanzen- und Tierrückständen, wie auch aus anorganischen Naturstaub verschiedener Herkunft stammt.
Die Aufstockung dieses Wertes erfolgt durch industrielle Emissionen aus Flugstaub und Asche. Andernfalls hätten jemals auch in industriefernen und siedlungsfernen Plätzen höhere Werte registriert werden müssen.
Der Gehalt an löslichen Stickstoffverbindungen ist weniger abhängig von den Einflüssen der Industrialisierung und

stammt hauptsächlich aus Quellen, auf die bereits EGNER u. ERIKSSON hingewiesen haben, und die GEORGII eingehend beschreibt. (s.2.1)

## 1.2 Der PHOSPHAT-PHOSPHOR und seine Bedeutung

### 1.21 Der oligotrophe See und das Gesetz vom Minimum

Der Typ des oligotrophen Sees ist ein Gewässer äußerlich frischer und klarer Erscheinung, das durch seinen ausgewogenen Stoffhaushalt keine Neigung zur Ansiedlung extremer Phytoplanktonmengen zeigt. Die Nährstoffe sind während der sommerlichen Schichtung in einem tiefen See weitgehend gleichmässig verteilt, und sowohl in den oberen, wie in den unteren Schichten nachweisbar. Das trifft z.B. für Sauerstoff, Kohlensäure und Nitrat zu. Es fehlen Eisen, Mangan, Ammoniak und Phosphate. Häufig geht mit diesem biogen-chemischen Schichtungsbild auch ein entsprechendes optisches einher, das durch die für diesen Seentyp besonders charakteristisch gefärbten Algen bedingt ist. Man beobachtet neben einer beachtlichen Sichttiefe jene tiefblaue bis blaugrüne Farbe des oligotrophen Gewässers, das nur eine geringe Menge an oxydierbarer Substanz aufweist, die im Verhältnis zur Wassermenge nicht ausreicht um Veränderungen im See hervorzurufen. (RUTTNER 1962)

Das Seewasser ist für die im See lebenden Pflanzen und Mikroorganismen die Nährlösung, deren Zusammensetzung für ihr Wachstum entscheidend ist. Häufig treten bestimmte Ionen, wie z.B. Calcium oder Bikarbonat, in größeren Mengen auf, die den Bedarf weit übersteigen, während andere, wie etwa das Phosphat, in Spuren vorhanden sind. Die Pflanze kann oft den Überschuß des einen Stoffes nicht verwerten, wenn sie Mangel an den anderen Stoffen hat.
Schon JUSTUS v. LIEBIG formulierte das Gesetz vom Minimum: es besagt, daß der jeweils in der kleinsten Menge vorhandene Stoff für das Wachstum von elementarer Bedeutung ist.
Ein reichliches Angebot an Stickstoff ist z.B. unwirksam, wenn die notwendigen Mengen der übrigen Stoffe für das Wachstum fehlen.

P h o s p h a t e gehören zu jenen Stoffen, die in unseren Gewässern in oft verschwindend kleinen Mengen vorhanden sind. Im oligotrophen See findet man kaum Phosphat; es ist offenbar nur in so geringer Menge vorhanden, daß es sich auch den heute üblichen empfindlichen Nachweismethoden der Kolorimetrie entzieht.

## 1.22 Der eutrophe See und sein Nährstoffgehalt

Die sommerliche Schichtung eines eutrophen Sees ist meist gekennzeichnet durch reichlichen Sauerstoffgehalt der oberen Schichten, der allmählich mit der Tiefe abnimmt und am Grunde des Sees ganz fehlt.
Der Kohlensäuregehalt ist dagegen in den tieferen Schichten merklich höher als in den oberen Regionen. Nitrat fehlt in der Tiefe ganz und ist meist nur in den höheren Schichten nachweisbar. Die Tiefe enthält beachtliche Mengen von Ammoniak, von Phosphaten und von Eisen und Mangan, die im oligotrophen See fehlen. Die Sichttiefe ist, je nach fortschreitender Eutrophierung begrenzt. Die Färbung des Wassers ist meist grüngelb bis braungelb. In vielen Fällen sind Huminstoffe der Grund für die Verfärbung (KNORR, GRÄF und KLATTE 1963).
Im eutrophen See zeigt die Schichtung der verschiedenen Stickstoffverbindungen ein charakteristisches Bild. Im Epilimnion tritt reichlich Nitrat auf, das vom Phytoplankton nur zum Teil verbraucht werden kann. Die Zehrung während der Sommermonate ist stärker als im oligotrophen See und somit sind die gefundenen Mengen an Stickstoffverbindungen meist geringer. Zuweilen beobachtet man völligen Schwund des Nitrates, weil das Plankton durch das gleichzeitig angebotene Phosphat in der Lage ist, größere Nitratmengen zu verarbeiten.
An den unteren Grenzen jener Zonen, die noch gewisse Mengen Sauerstoff aufweisen (Hypolimnion), wo aber die Sauerstoffgehalte schon absinken, verschwindet das Nitrat ganz.

Hier treten bereits deutliche Mengen Ammonium auf, die aus dem Abbau der Eiweißstoffe im Wasser und Schlamm des eutrophen Gewässers stammen, und genauso wie bei Tiefbrunnen tritt bei Sauerstoffmangel eine Reduktion des Nitrates ein.
Die geschilderten Verhältnisse gelten für tiefe Seen und sind für den Bodensee anwendbar. (RUTTNER 1962)

Die Schichtung des Phosphates verhält sich ganz anders. Das Angebot an Phosphat ist weit geringer im Verhältnis zum Stickstoffangebot.
Der im Wasser auftretende Phosphat-Phosphor ($PO_4$-P) ist jene für die Lebewelt im Wasser am leichtesten verwertbare Form des Phosphors. Er wird auf verschiedenen Wegen in das Oberflächengewässer eingebracht.
Häufig ist eine Schichtung der Phosphate im oligotrophen See kaum festzustellen. Im Hypolimnion des eutrophen Sees treten dagegen leicht meßbare Mengen Phosphor auf.
EINSELE hat 1936 nachgewiesen, daß bei Gegenwart von Sauerstoff und alkalischer Reaktion des Wassers aus dem anwesenden Ferro-Eisen und Phosphat unlösliches Ferri-Phosphat gebildet wird und gleichzeitig überschüssiges Eisen als Ferri-Hydroxyd abgeschieden wird. Beides wird im See abgelagert. Während der herbstlichen Schichtung des Sees kann so der ganze Phosphatgehalt des Sees abgelagert werden und sich vorübergehend dem Nachweis entziehen.

Am Boden des Sees herrschen meist Sauerstoff-freie Schichten vor, die dann eine Reduktion des Eisens aus der Ferriform in die Ferro-form ermöglichen, wobei das Phosphat wieder frei werden kann und in Lösung geht.
Eutrophe Seen enthalten auch merkliche Mengen Schwefelwasserstoff, wodurch zusätzlich, besonders im alkalischen Bereich Eisensulfid gebildet wird und Phosphat frei wird (OHLE 1953)

$$Fe^{III}PO_4 \xrightarrow{H_2S} Fe^{II}S + PO_4^{---}$$

Diese ungünstige Bilanz für den See wird noch dadurch beeinflußt, daß das Phytoplankton in der Lage ist, große Mengen Phosphat aufzunehmen und zu verwerten und so ein scheinbar niedriger Phosphatgehalt vorgetäuscht wird. EINSELE konnte dies durch Düngungsversuche am Schleinsee bestätigen (1941). Das zugesetzte Phosphat war in wenigen Tagen verschwunden.
Planktonalgen können mehr als das Zehnfache des in ihnen enthaltenen Phosphats speichern.
Dieser Umstand wurde berücksichtigt und die Untersuchung auf gelöstes und Gesamt-Phosphat bezogen. Nur auf diese Weise kann man die Höhe der Zufuhr dieses Stoffes in den See beurteilen. Tiefe Seen, deren Wassermassen während der warmen Jahreszeit thermisch geschichtet sind ( SEEN-SCHICHTUNG), sind gegenüber einer starken Nährstoffzufuhr sehr viel empfindlicher als flache Seen.

Das Phosphat wird innerhalb der Zehrschicht nicht nur durch die Tätigkeit der Mikroorganismen aus der organischen Substanz frei, sondern es wird auch durch Autolyse, bei der Phosphatasen eine Rolle spielen, aus eiweißhaltigen Nucleoproteiden des absinkenden Planktons freigesetzt. (STEINER 1938)
Das in der Stagnationsperiode von der Atmosphäre abgeschlossene Tiefenwasser wird mit den Organismenresten angereichert. Der Sauerstoff erschöpft sich schnell, und schließlich greifen anaerobe Verhältnisse um sich.
Die Eutrophierungsvorgänge verlaufen um so schneller, je größer die autotrophe organische Produktion und je geringer das Volumen an Tiefenwasser mit Sauerstoff ist.
Die Phosphor- und Stickstoffverbindungen gelangen dann bei der winterlichen Zirkulation aus der Tiefe in die obere Region des Sees, wo die Kohlendioxydassimilation stattfindet; es wird erneut organische Substanz aufgebaut und der Kreislauf nimmt seinen Fortgang. (OHLE 1953)

Im Sommer bildet das Metalimnion eine Sperrschicht zwischen Höhen- und Tiefenwasser. Es ist dann sogar möglich, daß sich Wasser in die seiner Dichte, nicht aber seiner Temperatur entsprechende Wassertiefe einschichtet. (SELENKA und RUSCHKE 1965)

Es ist nun zu verstehen, daß diese Kettenreaktion durch Nährstoffe aus den Niederschlägen, die schnell und immer gleichmäßig über eine große Seefläche verteilt werden, um so rascher und wirksamer abläuft.

Die Planktonzahlen werden hierbei sprunghaft erhöht und sind ein alarmierendes äußeres Zeichen für den Grad der Eutrophierung.

## 1.3 Der Gesamt-Phosphor und Gesamt-Stickstoff

Zahlreiche limnologische Untersuchungen haben gezeigt, daß neben den löslichen anorganischen Phosphor- und Stickstoffverbindungen im Seewasser ein etwa zehnfach höherer Wert an gebundenen Anteil dieser Verbindungen vorliegt. Bei Phosphor ist dieses Verhältnis besonders markant und wurde auch in den Niederschlägen beobachtet. Oftmals kann man sogar den 5o- bis 1oo-fachen Wert an gebundenen Phosphor dort feststellen, wo bereits beachtliche Mengen an gelöstem Phosphat vorliegen. Diese Beobachtungen veranlassten von Anfang an, die Untersuchung auf die Gesamt-Phosphat-Bestimmung abzustellen und die erhaltenen Werte mit dem gelöst vorliegenden $PO_4$ zu vergleichen.

Bei Stickstoff sind die Verhältniszahlen solcher Art nicht vorhanden. Ein vergleichbarer Gesamt-Stickstoffwert wäre jener Wert, den man aus einer Kjeldahl-Stickstoff-Bestimmung erhalten würde. Da jedoch der Lebewelt im Seewasser Stickstoff in organischer Bindung nicht in der gleichen Weise zur Verwertung zugänglich ist wie etwa der Phosphor organischer Bindung z.B. in den Phosphatiden, so bezeichnen wir besser jenen Wert aus Nitrat-, Ammoniak- und Nitrit-Stickstoff als Gesamt-stickstoff. Nitrit kann in allen Niederschlägen nachgewiesen werden, fällt aber im Hinblick auf den jeweils relativ hohen Nitratwert nicht ins Gewicht.

Den dargestellten Möglichkeiten über die Herkunft der Luftverunreinigung entsprechend, gliedern wir den Gesamt-Phosphor in:

a) den anorganischen Phosphor
b) den organisch gelösten, "kolloidalen" Phosphor
c) und den geformten, in den lebenden und unbelebten Suspensionen gebundenen Phosphor.

Die festen Inhaltstoffe der Niederschläge bestehen im wesentlichen vor allem aus Kohle- und Rußanteilen und mineralischen Anteilen aus Flugasche und Flugstaub mit einem mittleren Gehalt von o,6 - o,7 % $PO_4$ in der Asche. Der Anteil an Phosphat im terrestrischen Staub ist um ein Vielfaches höher und sehr stark von den meteorologischen Verhältnissen abhängig. Die dritte wichtige Komponente ist das organische Aeroplankton, bestehend aus fein verteilten Pflanzenteilen, Kleinlebewesen und deren Ausscheidungen. Der jeweils anzutreffende Wert an Mineralstoffen im Niederschlag setzt sich aus den festen und löslichen Anteilen dieser Stoffe zusammen und schwankt in seiner Zusammensetzung je nach Gewicht der einzelnen Komponenten.

Für den Nährstoffhaushalt der Seen sind vor allem die Salze der Orthophosphorsäure von Bedeutung. Große Zufuhr solcher Stoffe bewirkt eine schnelle Eutrophierung eines Sees. Neben den seit langem bekannten Hauptquellen für anorganische Nährstoffe, wie sie die Abwasserbelastung der Oberflächengewässer durch Fäkalstoffe und Waschmittelreste darstellt, ist heute das Erkennen neuer Quellen von größter Bedeutung für die Wasserwirtschaft. Eine solche, bisher weit unterschätzte Quelle, stellen die Niederschläge dar.

# 2. EXPERIMENTELLER TEIL

## 2.1 Zur Chemie der anorganischen Nährstoffe

Phosphor und Stickstoff spielen als Bestandteile der Nucleoproteide in der belebten Natur eine wichtige Rolle. Ebenso in den Organismen, in denen Fermente einerseits kondensierte Phosphate zu Monophosphaten aufspalten, andererseits Monophosphate aufnehmen um kondensierte Phosphate im Organismus aufzubauen. Das ist ein Kennzeichen für den Phosphat-Stoffwechsel in den Gewässern.

Ein bekanntes Beispiel für die zahlreichen org.Phosphate ist das Adenosin-tri-phosphat, das als Koferment im Energieübertragungssystem der lebenden Zelle eine entscheidende Rolle besitzt.
Es ist ein Tripolyphosphat mit 3 P-Atomen im Molekül, von denen aber nur 2 P-Atome über Sauerstoff miteinander verbunden sind, während das dritte über Sauerstoff mit Kohlenstoff verbunden ist. Diese P-O-C-Bindung ist wesentlich stärker als die P-O-P-Bindung. Während die P-O-P-Bindungen durch Kochen mit Säure aufgespalten werden, muß die P-O-C-Bindung durch scharfe Oxydation aufgespalten werden, was bei der analytischen Bestimmung eine Rolle spielt, wenn man die organischen neben den anorganischen Phosphaten bestimmen will. Eine Säurebehandlung ist deshalb nicht selektiv wirksam auf z.B. im Abwasser enthaltene anorganische Polyphosphate aus Waschmitteln, sondern erfaßt unter anderen einen Teil des organisch gebundenen Phosphors.

Dieser Stellung unter den lebensnotwendigen Stoffen entsprechend, hat die Frage nach der natürlichen und künstlichen Düngung der Seen und die chemische Bestimmung dieser Stoffe ihre besondere Bedeutung.

Der Phosphor kommt in den Niederschlägen in gelöster und suspendierter Form vor. Störfaktoren sind Lebewesen, auch im toten Zustand. In der Atmosphäre liegt der Stickstoff als $N_2O$, $NO_2$, und NO vor; er findet sich im Niederschlag als Nitrit,-Nitrat- und Ammoniak-Stickstoff wieder. Die Ozonschicht der höheren Luftschichten liefert aus dem NO der Ionosphäre $NO_2$; aus der Umsetzung von Stickstoff mit Ozon findet sich $N_2O$ wieder, das u.U. auch in den Abgasen der Haushaltsfeuerung enthalten sein kann. (GEORGII H.W. 1963) Weit mehr ins Gewicht fallen NO, $NO_2$ und $NH_3$ in den Industrieabgasen. Nitrat und Ammoniak der Niederschläge stammen zum Teil auch aus elektrischen Entladungen in der Atmosphäre.

REITER (1958) hat gezeigt, daß in Schneeschauern und Gewittern die höchsten Nitrat-werte gefunden werden. ERIKSSON (1952) gibt ein ziemlich konstantes Verhältnis von Nitrat zu Nitrit im Regen mit 1o:1 an.
Die Abhängigkeit der Höhe der gefundenen Nitratwerte von der jeweils herrschenden $NO_2$-Konzentration der Luft haben GEORGII und WEBER (1960) nachgewiesen und festgestellt, daß im Dezember - Januar und im April - Mai jeweils mit einem Höchststand der Gehalte an $NO_2$ zu rechnen ist.
Ähnlich wie in den natürlichen Gewässern liegt der Phosphor im Regenwasser in verschiedenen Formen vor.
Das Schema zeigt eine Aufgliederung der Phosphatzustandsformen in natürlichen Gewässern. Diese Aufteilung wurde bereits von OHLE (1938) vorgeschlagen. Es wird unterschieden zwischen suspendierten und gelösten Phosphaten. Die in Lösung befindlichen sind einerseits, wasserlösliche Phosphate, z.B. Orthophosphate (=Monophosphate), andererseits kolloidal gelöste, organische Phosphate oder an diesen adsorbierte Verbindungen.

| Gesamt-$PO_4$ | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $PO_4$-gelöst | | $PO_4$-suspendiert | | |
| anorganisch | organisch | anorganisch | organisch | |
| $PO_4^{---}$ | als Kolloide oder absorptiv gebunden | $FePO_4$<br>$Ca_3(PO_4)_2$<br>und andere Adsorptionskomplexe | Organismen | Detritus mit org. und absorptiv geb.$PO_4$ |
| $PO_4$-Best. im Filtrat | | | | |
| Gesamt-$PO_4$-Best. im Original-Wasser | | | | |

Zu den suspendierten Phosphaten zählen die schwerlöslichen, anorganischen Phosphate, wie z.B. Eisenphosphat und Calciumphosphat oder an Hydroxyde adsorbierte Phosphate. In schwerlöslichen Verbindungen liegt auch der organische gebundene Phosphor in den lebenden und toten Organismen vor.
Zur analytischen Untersuchung schlug OHLE eine Filtration vor. Im Filtrat kann das Orthophosphat unmittelbar mit der Molybdänblaumethode bestimmt, und im Filtrat kann das Gesamt-$PO_4$ nach nasser Veraschung mit Schwefelsäure-Perhydrol ermittelt werden.
Die Differenz dieser Werte ergibt dann den Anteil nichionogener, aber gelöst vorliegender Phosphate. Der im Wasser suspendiert vorliegende Anteil Phosphate kann entweder durch Aufarbeitung des Filterrückstandes bestimmt werden oder aus der Differenz der Gesamt-$PO_4$-Bestimmung im Original-Wasser und der Gesamt-$PO_4$-Best. im Filtrat.

Dem Schema entsprechend kann man eine Trennung der verschiedenen Formen, je nach Fragestellung vornehmen.

Zur Lösung der Fragestellung wurde das gelöste anorganische Phosphat in der durch Membranfilter filtrierten Probe bestimmt und dieser Wert zur Beurteilung der nicht in Lösung vorliegenden Phosphate von der Gesamt-$PO_4$-Bestimmung abgezogen und dieses als "ungelöstes Phosphat" bezeichnet. Die Summe beider Werte stellt den Wert für Gesamt-P dar.

.11 Zustandsform und Löslichkeit der Phosphate

Bei den gelösten Phosphaten der Niederschläge handelt es sich um Salze der Orthophosphorsäure $H_3PO_4$, die als dreibasische Säure primäre, sekundäre und tertiäre Salze von verschiedener Löslichkeit bildet. Nach THILO bezeichnet man heute diese Phosphate als Monophosphate im Unterschied zu den durch einen thermischen Prozeß vom sauren Orthophosphat abgeleiteten sogenannten anhydrischen oder polymeren, kondensierten Phosphaten. Die letzteren besitzen heute als Waschmittelgrundstoffe größte Bedeutung und sind in den Abwässern in größerer Menge anzutreffen.

Löslichkeit von Phosphatverbindungen bei 2o° C

| | Gramm/1oo ml Wasser | g $PO_4$ |
|---|---|---|
| $K_2HPO_4$ | 167,2oo | 116,ooo |
| $Na_2HPO_4.7\ H_2O$ | 1o4,4oo | 37,ooo |
| $Na_2HPO_4.2\ H_2O$ | 1oo,5oo | 56,2oo |
| $K_3PO_4$ | 9o,ooo | 4o,4oo |
| $NaH_2PO_4.H_2O$ | 59,9oo | 41,2oo |
| $(NH_4)_2HPO_4$ | 42,9oo | 3o,81o |
| $KH_2PO_4$ | 33,25o | 23,2oo |
| $NH_4H_2PO_4$ | 22,7oo | 18,72o |
| $Na_2HPO_4.12\ H_2O$ | 4,15o | 1,1oo |
| $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$ | 1,83o | o,69o |
| $Na_3PO_4.12\ H_2O$ | 1,5oo | o,376 |
| $MgHPO_4.7\ H_2O$ | o,3oo | o,116 |
| $NH_4MgPO_4.\ 6\ H_2O$ | o,o23 | o,oo8 |
| $CaHPO_4.\ 2\ H_2O$ | o,o22 | o,o12 |
| $Mg_3(PO_4)_2.4\ H_2O$ | o,o2o | o,oo5 |
| $Ca_3(PO_4)_2$ | o,oo3 | o,ooo9 |
| $NH_4MgPO_4.H_2O$ | o,oo31 | o,oo15 |

Praktisch unlösliche Phosphatverbindungen:

$NH_4CaPO_4 \cdot 7\ H_2O$
$Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7\ H_2O$
$MnHPO_4 \cdot 3\ H_2O$
$FePO_4 \cdot 2\ H_2O$

(nach Handbook of Chemistry and Physics 34. Auflage)

Die Tabelle zeigt die Löslichkeit verschiedener Phosphate und ist auf Wasser von 2o Grad Celsius bezogen. Sie ist in dieser Form nicht direkt auf Regenwasser oder Seewasser anwendbar, weil dort durch die verschiedensten Beimengungen und Gehalte an Säuren und Salzen andere Verhältnisse herrschen, sie gibt aber doch einen Maßstab für die Löslichkeit der Phosphate.

Aufgrund des relativ hohen Gehaltes an CaO hat man bei einer Suspension von Flugasche einen alkalischen pH-Wert zu erwarten.
Eigene Untersuchungen an Flugaschesuspensionen haben gezeigt, daß man oft auch mit einem pH-Wert im sauren Bereich rechnen muß. Die Lösungsverhältnisse werden dadurch günstig beeinflußt und die Werte für gelöstes Phosphat steigen beim längeren Stehen der Suspension an. Mit sinkendem pH-Wert verbessern sich die Lösungsmöglichkeiten und ein weiterer Teil der phosphorsauren Salze geht in Lösung. Obwohl die Wasserlöslichkeit der Flugasche nur gering ist, wird das Wasser im Zusammenwirken mit dem Sauerstoff und der Kohlensäure bei der Verwitterung der Flugasche eine bedeutende Rolle spielen.

Im Seewasser sind ferner eine ganze Reihe weiterer, für die Verwitterung günstiger Faktoren denkbar. Die Vielfalt der im Seewasser enthaltenen Salze, organischen Säuren und Huminstoffe fördern eine Hydrolyse aller eingebrachten Stoffe. So ist eine weit größere Verwertung der Phosphate denkbar, als sie im Laborversuch ermittelt werden kann.

Für den Lösungsvorgang außerhalb jener Extremzonen, wie sie der Nahbereich eines Kraftwerkes oder eine größere Industrieansiedlung darstellen, ist der pH-Wert des Regens von großer Bedeutung wie er etwa im Raume einer Großstadt ermittelt wird. STEINHAUSER hat in Wien einen mittleren pH-Wert von 5 bis 6 gefunden und über Extremfälle von 3,4 bis 7,4 berichtet. Er beobachtete ein deutliches Maximum des pH-Wertes im Frühling und ein Minimum im Winter. Er konnte auch ein Ansteigen des Wertes von 4,5 auf 6,2 bei Alterung der Schneedecke feststellen. BERG hat in seiner Untersuchung über den pH-Wert des Niederschlages im Großraum der Stadt Köln auf die Einflüsse hingewiesen, die den pH-Wert stark ändern können. Er fand in diesem Untersuchungsbereich überwiegend pH-Werte, die zum kleineren Teil bei pH 4,6 und 5,o und zum größeren Teil zwischen 7,1 und 7,5 liegen.
Es sind somit, je nach den vorliegenden Einflüssen, saure oder neutrale und auch leicht alkalische Niederschläge möglich.

Im Winter findet man bei Meßstellen im Stadtinnern pH-Werte zwischen 4,5 und 6, während sie sich in den Sommermonaten um den Neutralpunkt (pH=7) bewegen. Die sauren Eigenschaften des Niederschlagswassers sind dadurch bedingt, daß der Kohlensäuregehalt zur Zeit der Heizperiode höher ist als im Sommer und daß die absolute $CO_2$-Menge, die sich in 1 ml Wasser lösen kann bei tiefen Wintertemperaturen größer als die Menge ist, die 1 ml Wasser von höherer Temperatur im Sommer aufzunehmen vermag. Auch die in den Heizabgasen befindliche und in Wasser leicht lösliche schweflige Säure bzw. Schwefelsäure setzt den pH herab. Niederschlagswässer mit reichlich Flugasche aus Braunkohlenfeuerung, haben alkalische Reaktion, die durch die Gegenwart von viel Erdalkali-Oxyden z.B. von CaO bzw. $Ca(OH)_2$ bedingt ist. Solche Wässer haben pH-Werte von 7,5 bis 9,o. (LÖBNER und NEHLS) (1957).

## 2.12 Analysenmethoden und ihre Genauigkeit

Die Niederschläge wurden jeweils in den weiter unten beschriebenen Geräten aufgefangen und am gleichen Tage untersucht.

Die Entnahme der Proben erfolgte für den Transport in Hart-PVC-Flaschen, die bei dieser Verwendung keinerlei Stoffe abgeben.
An heißen Tagen wurden die Geräte nötigenfalls mehrmals entleert und die Proben in wärmeisolierten Behältern transportiert und im Kühlschrank bei +4 bis 6 Grad Celsius aufbewahrt.
Vor der Bestimmung wurden die Proben auf Raumtemperatur gebracht und durch Membranfilter oder, wenn möglich, durch harte, phosphatfreie Filter filtriert.
Bestimmte Arten von Filtern, vor allem Membranfilter, geben geringe Mengen Phosphat ab. Alle Filter müssen daher mit Wasser vorgespült werden und die letzten Waschwässer zur Sicherheit mit untersucht werden.
Für die Filtration der Proben wurde das Stefi-Filtrationsgerät der Membranfilter Ges. Göttingen verwendet.
Häufig wurden bei den Niederschlagsproben feinste, vermutlich tonige Trübungen beobachtet, die sich auch durch Filtration nicht beseitigen ließen. In solchen Fällen wurde immer gegen die gleiche Wasserproben bei der kolorimetrischen Bestimmung gemessen.

Im Filtrat wurden folgende Ionen bestimmt:

PHOSPHAT gelöst nach der Molybdänblau-Methode.

NITRAT $NO_3^-$ mit Brucin-Schwefelsäure über 5 mg/Liter
mit Natrium-Salicylat 0,1 - 5 mg/Liter

NITRIT $NO_2^-$ mit Sulfanilsäure/$\alpha$ - Naphthylamin

AMMONIAK $NH_3$ mit Neßler-Reagenz

Gesamt-Phosphat-Bestimmung

Zur Bestimmung aller in der Probe enthaltenen Phosphate wurden jeweils 25 ml mit konzentrierter Schwefelsäure im Kjeldahlkolben eingedampft und durch Zusatz von einigen Tropfen $H_2O_2$ solange oxydiert bis die Lösung beim Verdünnen und erneuten Eindampfen farblos bleibt. Hierzu ist bei Anwesenheit größerer Mengen organischer Substanz im Niederschlag mehrmaliges Eindampfen notwendig. Anschliessend wird neutralisiert, aufgefüllt und die Molybdänblau-Reaktion ausgeführt.

Störungen bei den Bestimmungen:

Man kann sowohl chemische, als auch technische Störungsquellen erwarten, die durch falsche Handhabung bei der Aufbewahrung und der Aufbereitung der Proben das Ergebnis negativ beeinflussen. Die Phosphat-Bestimmung wird durch viel Eisen gestört, das durch Behandlung mit o,o1% KCN beseitigt wird. Diese Störung ist bei Niederschlagsproben nur in der Nähe von Hüttenwerken zu erwarten und spielte bei dieser Untersuchung keine Rolle. Silikat stört in Mengen über 5o mg/Liter die Reaktion. Dieser Fall tritt bei Niederschlägen selten ein, da hierbei nur das lösliche Silikat infrage kommt. Arsen gibt die gleiche Reaktion. Entstörung ist durch Zusatz von Thioharnstoff möglich. Größere Mengen Chloride über 1oo mg/Liter bewirken einen Grünstich der Molybdän-blaufärbung, dieser wird durch Chloridzusatz zum Standard weitgehend kompensiert. In Einzelfällen wurde bei den Untersuchungen nach Zugabe der Molybdänschwefelsäure eine intensive Gelbfärbung der Lösung beobachtet, die bei Anwesenheit größerer Mengen von Chlorid auftritt und bei Zugabe von Zinn-II-chlorid nicht die erwartete Blaufärbung bildet. Es handelt sich hierbei um ein Molybdänsäure-Ammoniumchlorid $(NH_4)_5(Cl^{VII}(Mo^{VI}O_4)_6)aq.$ das mit Sn-II-chlorid grünes Ammonium-molybdänyl-chlorid $((NH_4)_2(MoOCl_5))$ aq. bildet, in welchem das Molybdän fünfwertig ist.

Durch Bakterien und Algen entstehen bei der Lagerung und beim Transport der Proben in der warmen Jahreszeit merkliche Fehler. Es wurde daher, sofern eine sofortige Untersuchung nicht möglich war, eine Konservierung der Proben mit Schwefelsäure vorgenommen. Für die Proben zur Bestimmung des gelösten Phosphates hat sich Konservierung mit Chloroform als ungeeignet erwiesen, es trat eine Erhöhung der Werte ein. Durch Zusatz von Schwefelsäure wird der Wert für gelöstes Phosphat durch Aufschluß organischer Verbindungen erhöht. Die Konservierung mit Schwefelsäure war dagegen für solche Proben, die zur Gesamt-Phosphat-Bestimmung kamen und in denen der Permanganatverbrauch durch organische Substanz bestimmt werden sollte, gut geeignet.
Andere Vorschläge zur Konservierung können nicht gemacht werden, weil die meisten dieser Stoffe die Bestimmung mehr oder weniger beeinflussen, wie sich gezeigt hat.
Mögliche Fehler werden dadurch umgangen, daß die Proben jeweils sofort auf gelöstes Phosphat untersucht werden.
Für die Nitrat-Bestimmung ist die Konservierung mit Schwefelsäure geeignet. Die Ammoniak-Bestimmung allerdings muß ebenfalls in der frischen Probe sofort ausgeführt werden, um ein genaues Ergebnis zu erhalten.

## 2.2 Methoden der Niederschlagssammlung

### 2.21 Verschiedene Geräte und die Anwendung

Die bisher bekannten Methoden zum Sammeln von Niederschlägen, sind im Wesentlichen Methoden der Meteorologie und Geophysik zur Beurteilung der Menge und Häufigkeit der atmosphärischen Niederschläge. Sie arbeiten alle mit einem mehr oder weniger brauchbaren Gerät in Becherform zum Auffangen des Regen- oder Schneeniederschlages und liefern Sammelproben, die gleichzeitig auch das Sediment der über dem Gerät ruhenden oder strömenden Luftschicht in einer Durchschnittsprobe erfassen.

Diese Geräte sind für die quantitative chemische Untersuchung der Regenmenge nur bedingt brauchbar und erfüllen meist nur knapp die Anforderungen, die von meteorologischer Seite an diese Untersuchungsart gestellt werden.

Das Standardgerät dieser Art ist das LÖBNERsche Regenauffanggerät. Ein kreisförmiger Regentrichter mit einer darunter befestigten Auffangflasche, die in einem Behälter steht, der eine begrenzte Schutzwirkung gegen Erwärmung und Einfrieren bietet.
Entsprechend der Fragestellung der Meteorologie nach der Menge der täglichen Niederschläge wird dieses Gerät täglich entleert und die Menge des darin gesammelten Niederschlages festgestellt.

Zur chemisch-qualitativen und quantitativen Untersuchung der Niederschläge ist ein solches Auffanggerät nur dann geeignet, wenn der frisch gefallene Niederschlag sofort entnommen und untersucht wird.
Zur Vermeidung aller mit einem solchen Gerät denkbaren Fehler haben die zum internationalen Untersucherring der Universität Uppsala gehörenden Untersucher, die nach der EGNERschen Methode arbeiten, ein weit konfortableres Gerät verwendet:

Es besteht aus einem durch eine Glühlampe temperierten Kasten mit eingebauten Auffangtrichter für flüssige Niederschläge und einem Staubsammelteil, der in bestimmten Intervallen eine bestimmte Menge Luft durch vorgelegte Reagenzlösungen saugt, die die Sedimente der Luftschicht abfangen und gleichzeitig konservieren. (NEUWIRTH 1956) Dieses ausgezeichnete Gerät ist aber mit einem technischen Aufwand verbunden, der es nicht ermöglicht eine Messung jederorts auszuführen.
Alle anderen international benutzten Regenauffanggeräte zur Messung der Niederschläge sind im großen und ganzen ähnlich, wenn auch ihre Auffangflächen und die Höhen, in denen sie vom Erdboden aufgestellt sind, variieren. In Deutschland arbeitet man meist mit einem Gerät nach HELLMANN, das einen Durchmesser von 16,o cm hat und 1 m über dem Boden aufgestellt wird. Der einfache britische Typ hat einen Durchmesser von 17,7 cm und ist 1,52 cm hoch.

Andere Regen-Staub-Sammelgeräte:

Das standardisierte englische Gerät besteht aus einem Glastrichter von 31,7 cm Durchmesser, der mit einer Gummihülse direkt mit einer Flasche verbunden ist. Um zusätzlichen Staub oder Regen fernzuhalten, ist über dem Flaschenhals ein umgestülpter Trichter angebracht. Auf dem Glastrichter ist ein Drahtkorb befestigt, der das Aufsetzen der Vögel auf den Trichterrand und damit die Verunreinigung mit Vogelexkrementen verhindern soll. Die Sammlung erfolgt 1,2 m über dem Boden. Das Gerät entspricht im wesentlichen den seit 1870 in England benutzten Standard Gauge.

Das Liesegang-Löbner-Gerät hat dieses britische zum Vorbild. Es besteht aus einem glasierten Tontrichter von 6o,5 cm Durchmesser, entsprechend 73o $cm^2$ wirksamer Auffangfläche, und 12 cm Höhe, der auf einer eisernen

Fassung ruht. Der Trichter ist über einen kurzen Hals mit einer 1o-Liter Polyäthylenflasche verbunden, die das in den Trichter fallende Regenwasser mit dem abgespülten Staub aufnimmt.

Das Hibernia-Gerät nach Ost-Mirisch stellt einen doppelt konischen Zinktrichter dar mit einer wirksamen Auffangfläche von 5oo $cm^2$, entsprechend einer lichten Weite von 25,3 cm. Die Neigung des oberen Teiles beträgt 6o Grad nach innen. Hierdurch soll das Hinauswehen des eingefangenen Staubes verhindert werden. Ein Lacküberzug erleichtert das Abfließen des Regenwassers in die darunter befindliche Flasche.

Das Gerät des Sanitary Engineering Center (USA) ist ein nach unten etwas verjüngter Polyäthylentopf von 27,3 cm Höhe und 19,7 cm Durchmesser. Die Abmessungen sind so gewählt, daß die Höhe 1,5 mal so groß ist wie der Durchmesser. Er wird auf dem Erdboden auf einem Hohlkreuz befestigt.

Das Standard-staubfang-Gerät nach Diem besteht aus einem Folienhalter und einer mit Vaseline bestrichenen Folie aus Aluminium von o,o7 mm Dicke; sie hat im Halter die lichten Maße von 3,9 x 8,4 cm und damit eine Auffangfläche von etwa 33 $cm^2$. Auf der Oberfläche haftet der sedimentierte Staub, der durch Wägung erfaßt wird.

Das neue Auffanggerät des Deutschen Wetterdienstes ist eine quadratische aus emailliertem Blech oder Kunststoff gefertigte Auffangwanne von 1 $m^2$. Zum Abfluß des Regens ist der Boden nach einer Ecke hin geneigt. Die senkrechte 16 bis 21 cm hohe Wand des Sammelgefäßes ist oben mit einem 5 cm breiten, waagerechten Rand begrenzt. Diese Wanne ist mit einem Gestell 1,2o m über dem Erdboden montiert. Hierin befindet sich die Auffangflasche und die Heizanlage.

Das Auffanggerät des Commissariat à l'Energie Atomique (Frankreich) hat eine kreisförmige Auffangfläche von 35,7 cm Durchmesser und wird durch ein aufgesetztes Rohr von 9,5 cm Höhe begrenzt, das auf einer 33 Liter fassenden Halbkugel angebracht ist. Das Gerät besteht aus Plexiglas und hat an der Unterseite einen Ablauf mit einer Ionenaustauschanlage. Es steht auf einem Gestell von 1,6 m.

Das Gerät des Health and Safety Laboratory der AEC (New York) besteht aus einem Trichter von 31,1 cm Durchmesser und einer Ionenaustauschanlage. Alles ist aus Polyäthylen in einem hölzernen Gehäuse 1 m über dem Boden eingebaut. Das Gerät kann elektrisch beheizt werden.

Einfluß der Form des Sammelgerätes bei der Niederschlagsmessung.

Neben dem Aufstellungsort ist die Form des Sammelgerätes für die Bestimmung der je Flächeneinheit niedergeschlagenen Regen- oder Staubmenge und damit auch für die Bestimmung der Stoffe von Bedeutung.
Für die uns interessierenden Probleme sind es vor allem folgende Faktoren, die eine Rolle spielen:

1) Die Tiefe und Größe des Sammelgefäßes.
Sie bestimmt, wieviel des einfallenden Regens und Staubes durch Wirbelbildung hinausgetragen wird. Hierbei spielt nicht nur die absolute Tiefe des Gerätes eine Rolle, sondern auch das Verhältnis zwischen Öffnung und Tiefe und die Geometrie der Wände (Kegelstumpf, Halbkugel usw.)

2) Die Gestaltung der Randbegrenzung der Auffangfläche
Je nach Größe und Form der Randbegrenzung der Auffangfläche wird mehr oder weniger zusätzlich Staub oder Regen vom Rand in das Sammelgefäß gelangen können. Dieser Faktor wird auch von dem Verhältnis zwischen Umfang und Größe der Auffangfläche bestimmt werden d.h., je größer die Auffangfläche desto geringer ist eine Beeinflussung der effektiven Auffangfläche durch die Form der Randbegrenzung.

Diese Einflüsse wurden an Hand der Grundtypen der weiter oben gezeigten verschiedenen Auffanggeräte von AURAND, DELIUS und SCHMIER (1960) untersucht und beschrieben. Sie fanden, daß ein trichterförmiges Auffanggerät mit steiler Innenfläche und umgewölbten Rand eine günstigere Form darstellt als etwa ein Auffangtrichter wie er in USA verwendet wird, der eine wenig geneigte Innenfläche und keinen Rand hat. Mit einem Gefäß der letzten Art wurden 10 bis 20 % mehr Niederschlag als üblich gefunden. Aus diesem Grunde und der speziellen Fragestellung wegen wurde ein Gerät nach der Art des Löbnerschen Typs gebaut.

Das Auffanggerät A besteht aus einem runden Auffangtrichter aus Kunststoff von 3o,5 cm Durchmesser und 27 cm Höhe. Dieser Trichter hat sehr steile Innenwände, die ein Herausspritzen des einfallenden Niederschlages vermeiden.
Eine am unteren Ende des Trichters einzusetzende Edelmetallsiebscheibe verhindert das Eindringen kleiner Insekten in das Sammelgefäß.
Es besteht aus einer Polyäthylenflasche von 5 Liter Inhalt, die dicht an den Trichterstutzen anschließt und in einem mit Isolationsmaterial ausgekleideten Metallbehälter steht. Dieses Gerät wurde auf einem einfachen Dreibeingestell in 1.6o m Höhe montiert. Die Konstruktion dieses Tragegestells eignet sich zur Aufstellung in jedem Gelände und ist auch ohne besondere Befestigung standfest. Die Versuche damit haben ergeben, daß auch größere Windstärken, wie sie im Gebiet eines Sees häufig sind, ohne weiteres vertragen werden. Der Vogelschutz des Löbnerschen Gerätes (Gitterring außerhalb des oberen Randes) wurde weggelassen, weil KÖHLER (1963) in seiner Untersuchung gezeigt hat, daß eine solche Vorrichtung nur sehr geringe Bedeutung hat.
Die Konstruktion ist so gehalten, daß das Gefäß schnell gewechselt und durch die Federbügel der Austausch der Trichter gegen andere jeweils frisch gereinigte schnell vorgenommen werden kann.

Das Volumen des Auffanggefäßes ist so bemessen, daß auch stärkste Gewitterniederschläge erfaßt werden ohne daß Zwischenentleerung notwendig wird.
Erfahrungsgemäß sind die Nachtniederschläge nicht so spontan und ergiebig wie die Tagniederschläge. So kann von keinem Fall berichtet werden, wo das Volumen des Gefäßes nicht ausgereicht hätte.
Es hat im alpinen Untersuchungsgebiet bei Oberaudorf ebenso wie am Bodensee und im industrienahen Raum Erlangen-Nürnberg seinen Zweck sehr gut erfüllt.

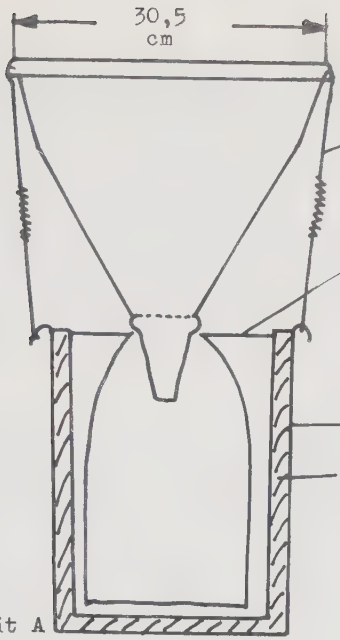



ABB. 1
Auffang-gerät A

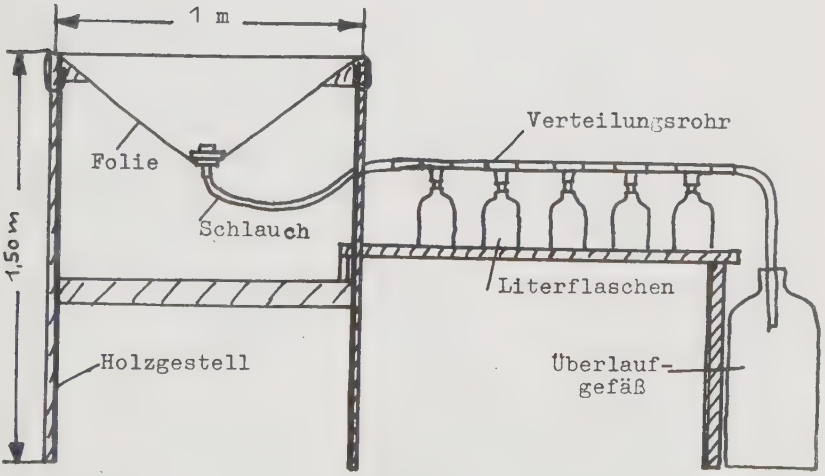



ABB. 2
Chargen-auffang-gerät B

Zur Untersuchung der Frage nach der Zusammensetzung der nacheinander folgenden Niederschlagsmengen wurde ein Gerät verwendet, das das Auffangen der Niederschläge in der Reihenfolge der fallenden Liter ermöglicht. In Laborversuchen wurde geklärt, welche Art von Anordnung einer Anzahl von hintereinander geschalteten Gefäßen die völlig getrennte Sammlung der aufeinander folgenden Litermengen an Regenniederschlägen sicher ermöglicht.
Die Versuche führten schließlich zu nachfolgend beschriebenen

Chargenauffanggerät B:

Auf einem 1.5o m hohen Gestell wurde eine Kunststoffolie so ausgespannt, daß gerade ein Quadratmeter erfaßt wird und ein genügendes Gefälle zum Ablauf des Niederschlags in die Sammelvorrichtung erreicht wird. Die Folie mündet in einen eigens hierfür angefertigten Auslaufstutzen aus Trovidur, der zum schnellen Wechsel mit einer Schraubvorrichtung versehen ist, die das Anstecken eines Schlauches ermöglicht. Über diesen circa 5o cm langen, wechselbaren Schlauch wird eine Verbindung zu einer Anordnung von 6 bis 12 Flaschen geschaffen, die sich durch die ausgewogene Anordnung des Auffangtrichters bei einsetzenden Niederschlag langsam nacheinander füllen, ohne daß sich eine Mischung der Niederschläge in verschiedenen Flaschen bilden kann. An heißen Sommertagen wurde diese Vorrichtung mit einem leicht abnehmbaren Sonnendach aus Zinkblech abgedeckt, wodurch eine Erwärmung der Proben am Morgen vor der Entnahme vermieden wird.
Im Einflußstutzen der Trovidurverschraubung wird ein Sieb eingesetzt. Auch dieses Gerät B ist zerlegbar und im Gelände transportierbar.

Das Schneeuntersuchungs-Gerät C

Die Untersuchung von Schneeproben erfordert eine spezielle Versuchsanordnung zur einwandfreien Probenahme solange der Schnee nicht allzu hoch liegt und kein anhaltendes Frostwetter herrscht. Man verwendet dann am besten eine mit ge-

prüfter Plastikfolie überzogene Holzplatte, die einen etwa 15 cm hohen Rand aus Spanplatte hat und auf die Chargenauffanggeräte im Winter aufgelegt wird.
Man kann bei schnell aufeinander folgenden Niederschlägen jeweil einen viertel oder halben Quadratmeter Schnee mit einer Plastikschaufel abstechen und der Untersuchung zuführen. Aus den verbleibenden Resten kann man nachträglich sogar schichtenweise Schneeproben abstechen und so die einzelnen Schichten untersuchen.
Durch die Anordnung von 1.5o m über dem Boden wird jeder Einfluß vom Boden her z.B. bei Tauwetter vermieden. Man erhält so Analysenwerte, die den tatsächlichen Gehalt der Niederschläge an den gesuchten Stoffen entsprechen.
Als weitere Möglichkeit bietet sich die Untersuchung der Sedimentation des Staubes bei winterlicher Inversionswetterlage an, die wir durchgeführt haben. Man erhält Aufschlüsse über die Luftverunreinigung in der Nähe von Industriewerken und Siedlungen, die man im Lauf des Jahres durch verschiedene Einflüsse wie Wind und Erdstaub nicht erhalten kann.

Die Verwendung von Kunststoffolien für die Geräte:

Das Problem, das im Wesentlichen die hygienischen Folgen des $PO_4$-Gehaltes der Luft für die Oberflächengewässer im Auge hat, mußte bei der Wahl eines Auffangstoffes für die Niederschläge und des in der Luft enthaltenen Staubes auch auf die Adsorbierbarkeit der Stäube Rücksicht nehmen.
Letztlich ist es so, daß auch der sedimentierende Staub mit seinem $PO_4$-Gehalt ohne Niederschlag jahraus jahrein sich den Oberflächengewässern beimengt.
So ist durch die elektrostatische Wirkung der Plastikfolien auf Staubteilchen bis herunter zu den Feinststäuben Folienmaterial das geeignete Material für unsere Fragestellung.
Man hat sich dabei durch Nachwaschversuche der Auffangflächen überzeugt, daß der Regen durchaus in der Lage ist, die adsorbierten Teilchen aller Größen in die Gefäße zu

transportieren, vor allem das was löslich ist und uns in erster Linie interessierte.
Ein großer Nachteil der bisherigen Auffanggeräte wird hierdruch weitgehend ausgeschaltet oder sogar vermieden, nämlich das Herauswehen der sedimentierten Stäube aus dem Gerät, wie es LÖBNER durch Einlegen eines Gitters in das Gerät herabzusetzen versuchte.
Bei der Verwendung von Kunststoffolien für die 1 $m^2$-Auffanggeräte (Chargenauffanggeräte) hat sich gezeigt, daß nur bestimmte Kunststoffe geeignet sind, nämlich jene, die keine Phosphate an das Waschwasser und die Regenmengen abgeben. Die im Handel erhältliche Meterware transparenter Kunststoffolien ist für die Verwendung überwiegend ungeeignet, weil sie die zu bestimmenden Stoffe unter den gegebenen Versuchsbedingungen selbst abgibt. So wurden z.B. bei einer ungeeigneten neuen Folie folgende Werte erhalten:

| Folie | Liter Waschwasser | mg/Liter $PO_4$ Gesamt | mg/Liter $PO_4$ gelöst |
|---|---|---|---|
| Folie I | 1. | 3,360 | 0,640 |
| | 2. | 1,264 | 0,620 |
| | 3. | 0,224 | 0,108 |
| | 4. | 0,376 | 0,100 |
| | 5. | 0,152 | 0,056 |
| Folie II | 1. | 4,080 | 0,710 |
| | 2. | 3,920 | 0,640 |
| | 3. | 2.648 | 0,600 |
| | 4. | 0,736 | 0,470 |
| | 5. | 0,496 | 0,340 |
| Folie III | 1. | 0,010 | 0,010 |
| | 2. | 0,005 | 0,000 |

Der Versuch wurde in der Weise durchgeführt, daß die Folien über die Gestelle gespannt und mit aqua dest. von pH 5,2 beregnet wurden.
Die für die Verwendung geeignete Folie III zeigt nur beim ersten Liter einen geringen Nachweis von gelöstem $PO_4$. Im zweiten und weiteren Liter ist aber bereits der Nachweis negativ. Bei Folie I und II erkennt man sehr deutlich die auffallend hohen Werte für Gesamt-Phosphat, wie sie bei Niederschlägen nie beobachtet werden. Gleichzeitig sind auch die Werte für gelöstes Phosphat stark erhöht und gegenüber den in Erlangen üblichen Werten auffallend zu hoch. Der Versuch zur Prüfung der Folie kann daher auch so geführt werden, daß in einer regenreichen Zeit die Folie im Freien aufgespannt wird und die Regenwerte aus Vergleichs-Geräten abgezogen werden. Bei ungeeigneten Folien sind die Werte nicht immer so hoch wie sie die Tabelle zeigt, so daß sie auch dem kritischen Betrachter entgehen können. Es müssen deshalb alle Folien geprüft werden.
Zur Klärung der Frage wie sich eine geeignete Folie im Winter verhält, wenn auf ihr Schnee aufgefangen werden soll, haben wir im Institutshof einen Vergleichsversuch mit Aluminium und Glasplatten ausgeführt und den dort angefallenen Schnee geschmolzen und untersucht.
Die Folie wurde zu diesem Zweck wie beim Schneeuntersuchungsgerät C beschrieben, auf eine 1 $m^2$ Holzplatte gespannt und auf dem Gestell in 1,5 m Höhe exponiert.
Die Untersuchung des hier aufgefangenen Schnees zeigt folgendes Ergebnis:

1965

| | Aluminium Platte | | Glas-platte | | F o l i e PAE | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| mg $PO_4$ | Gesamt | gelöst | Gesamt | gelöst | Gesamt | gelöst |
| 13.Feb. | | o,17o | | o,18o | | o,21o |
| 16.Feb. | o,224 | o,o7o | o,152 | o,o65 | o,15o | o,1oo |
| 17.Feb. | | o,o95 | | o,1oo | | o,11o |
| 18.Feb. | o,152 | o,o4o | o,11o | o,o45 | o,16o | o,o5o |
| 25.Feb. | o,2oo | | o,5o3 | | o,37o | |
| 2.März | o,328 | o,o4o | o,296 | o,o43 | o,26o | o,o65 |

Mit einer immer zu rechnenden Schwankungsbreite, verursacht z.B. durch Ruß und Staub, zeigt das Ergebnis, daß die verwendete PAE-Folie gut geeignet ist. Die Werte stimmen im Wesentlichen mit jenen der anderen Auffangflächen überein und geben das Bild der im Niederschlag enthaltenen und zu bestimmenden Gehalte an Phosphaten ohne Fehler wieder.

2.22 Sommer- und Winteruntersuchung

Die Untersuchung der Niederschläge wurde von 1962-1965 in den verschiedenen Untersuchungsbereichen im Stadtgebiet von Erlangen und im industriefreien Gebiet der Stadt im Westen vorgelagerten Wald- und Wiesenlandschaft durchgeführt. Gleichzeitig wurden mehrmals im Jahr Messungen im Einzugsgebiet des Bodensees, vorwiegend am Überlinger See und im industriefernen Alpengebiet bei Oberaudorf durchgeführt. Im Bereich des Großkraftwerkes Franken südlich Nürnberg wurde das Problem der Abhängigkeit der Werte für gelöstes Phosphat vom Anteil der Flugasche im Schnee näher untersucht.
Alle diese Untersuchungen wurden auch im Winter durchgeführt, wobei in der Übergangszeit das Schneeschmelzwasser

untersucht wurde, das sich in den Auffangbehältern sammelte. Bei Frostwetterlage wurde der Schnee von den ausgelegten Auffangbrettern oder bei ausreichender Schneehöhe direkt von der Schneeschicht abgehoben, in 5-Liter Zubindegläsern abgedeckt transportiert, aufgetaut und untersucht.

Die Schneeuntersuchung bringt im Vergleich zur sommerlichen Regenuntersuchung vielerlei Vorteile und Aufschlüsse, die von früheren Untersuchern nicht genutzt wurden.

Im Winter herrscht eine Wetterlage vor, die viele Einflüsse, die den Aussagewert solcher Untersuchungen einschränken, ausschaltet:

1) Der Boden ist meist gefroren und das Aufwirbeln von Erdstaub ist stark eingeschränkt.
2) Die Schneedecke verhindert Einflüsse durch Boden- und Pflanzenteile.
3) Die Großwetterlage ist stabiler als im Sommer und erlaubt bei Inversionslage Untersuchungen in begrenzten Untersuchungsgebieten ohne Windeinfluß.

## 2.3 UNTERSUCHUNGSBEREICHE und ERGEBNISSE:

### 2.31 Kondensierte Stoffe auf der Pflanzenoberfläche:

Seit langer Zeit ist die luftreinigende Wirkung großer Wälder und auch kleiner Baumbestände in den Städten und in der Nähe von Siedlungen bekannt. Sie beruht darauf, daß die Pflanzen durch ihre große, oft klebrige Oberfläche Staub festhalten können. In den Ballungsräumen von Industrie und Siedlung ist der Wald als natürlicher Schutzdamm gegen die Luftverunreinigungen von größter Bedeutung. (WEISSNER 1961)
RHODE (1962) gibt an, daß Grünflächen durch ihr fein verflochtenes Rasenwerk in der Lage sind, drei bis sechsmal mehr Staubteilchen festzuhalten als unbewachsene Flächen oder gar herkömmliche Staubauffangflächen mit klebriger ebener Oberfläche zur Untersuchung des Staubgehaltes der Luft.

Ein Hektar Baumbestand von Fichten kann 32 Tonnen, einer aus Kiefern sogar 36 Tonnen und ein Buchenbestand 68 Tonnen Staub aus der Luft abfangen, bis die Nadeln und Blätter weiteren Staub nicht mehr festhalten können.

Diese Mengen können bei lose anhaftenden Staub, wie z.B. Flugstaub, im Laufe eines Jahres bei ausreichenden Niederschlägen mehrere Male abgefangen werden. So ist eine für das Pflanzenwachstum wichtige Düngewirkung gegeben, wenn diese Stoffe mit dem Regen wieder abgewaschen werden. (INGHAM 1950).
Die auf den Pflanzen festgehaltenen Verschmutzungsrückstände geben einen wichtigen Hinweis auf die mit den Niederschlägen anfallenden Mengen Nährstoffe und ermöglichen eine quantitative Aussage über die örtliche Luftverunreinigung.
Aus den Arbeiten von ARENS (1934), LAUSBERG (1935) und ENGEL (1939) ist schon bekannt, daß die Blätter bei

Benetzung mit Wasser durch kutikuläre Exkretion neben einer Vielzahl von organischen Stoffen wie z.B. Phosphatiden vor allem auch Mineralstoffe abgeben. ARENS konnte Kalium, Calcium, Magnesium und Phosphate nachweisen und gibt als Vorbedingung für die kutikuläre Stoffabgabe aus dem Blatt die Permeabilität der Kutikula an: Normalerweise ist die Permeabilität der Kutikula für Wasser gering, sie nimmt aber zu, wenn die Kutikula nach vorheriger Benetzung gequollen ist. Daß die wasserbenetzte Kutikula für die verschiedensten Salze kein Hindernis bietet, hat BRAUNER (1930) durch Versuche über die Permeabilität der Samenschale der Kastanie nachgewiesen, die eine Kutikula und dazu noch eine kutinisierte Epidermis mit zwei bis drei kutinisierten subepidermalen Schichten hat.
Die Dicke der Kutikula scheint für die Durchlässigkeit keine wesentliche Rolle zu spielen. Viel wesentlicher ist der Quellungszustand der je nach seiner Größe die Permeabilität vergrößert oder verringert.
Der Quellungszustand ist wiederum abhängig von der Dauer der Benetzung mit Wasser, was für die Ausführung unseres Versuches von entscheidender Bedeutung ist.

Durchführung der Untersuchung von Pflanzenoberflächen.

Um einen Maßstab zu finden, welche Mengen von Phosphaten aus der Luftverunreinigung auf den Pflanzen festgehalten werden und dann als gelöster Nährstoff wiedergefunden werden, wurde zunächst in der Umgebung des Überlinger Sees und in Überlingen selbst eine größere Anzahl verschiedener Zweige von Bäumen untersucht und die gefundenen Werte auf Gramm Trockensubstanz der Zweige bezogen.
Zur Einhaltung eines einigermaßen vergleichbaren Rahmen wurde die Auswahl der Zweige so vorgenommen, daß auch bei artverschiedenen Zweigen der Blatt- und Stengelanteil beinahe gleich war, so daß nur noch die Verschiedenheit in der Oberfläche der Pflanzentracht und in der Haftfähigkeit

für feste Stoffe auf der Blattoberfläche als Unterschied blieb.
Aus der Untersuchung von INGHAM ist bekannt, daß unter Bäumen aufgefangener Niederschlag bis zu 2,7 mg $PO_4$/Liter gelöst enthielt, während z.B, gleichzeitig im Niederschlag nur höchstens o,45o mg/Liter gefunden wurden.
Diese Werte können nicht bestätigt werden. Nur in einzelnen Fällen sind beim Ablösen der Stoffe durch Eintauchen Werte um 1-2 mg/Liter gefunden worden.
Der Ablaugungsvorgang ist von verschiedenen Begleitumständen abhängig:

1) Von Benetzungsdauer und -Intensität
2) Vom pH-Wert des Lösungswassers
3) Von der Reinheit und Temperatur des Wassers.

Versuch 1: Die für die Fragestellung günstigsten Versuchsbedingungen wurden in einem Vorversuch geklärt. Dabei ergab sich, daß ein längeres Verweilen der Pflanzenteile im Wasser zu einem stetigen Anstieg der Mineralstoffe im Eluat führt, der über 1o Std und länger sich allmählich einem Endwert nähert, der häufig den doppelten, aber auch zehnfachen Anfangswert annehmen kann, je nach Pflanzenart.

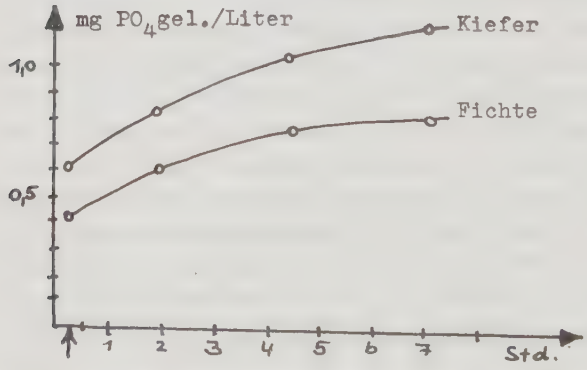



ABB. 3 Ablösen von Phosphaten bei Benetzung

Das Diagramm (ABB.3) zeigt, daß die bei einem gleich großen und gleich schweren Kiefernast ablösbaren löslichen Phosphate wesentlich höher sind als bei einem Fichtenast. Diese Tatsache erklärt sich aus der rauheren und klebrigeren Oberfläche der Kiefer gegenüber der Fichte.
Dem Kurvenverlauf kann man entnehmen, daß der günstigste Untersuchungsbereich für das reine Ablösen, - der durch die Verunreinigung der Luft auf die Pflanze gekommenen Mineralanteile, - der Zeiraum innerhalb der ersten Viertelstunde ist. In dieser Zeit darf man mit Sicherheit annehmen, daß noch keine Quellung der Pflanzenteile stattgefunden hat und so nur jene Stoffe im Eluat wiederzufinden sind, die der Pflanze äußerlich anhaften. Vergleiche haben ergeben, daß die später abgelösten Phosphatanteile der Pflanze entstammen und den Wert verfälschen können. Aus diesem Grunde wurde eine Berührungszeit der Pflanze mit dem Wasser von 5 Minuten gewählt, wodurch mit Sicherheit ein Fehler solcher Art vermieden wird.
Das Ablösen der Stoffe wurde auf zwei Arten ausgeführt:

a) durch Beregnung mit dest. Wasser
b) durch Eintauchen in dest.Wasser

Die hierbei erhaltenen Unterschiede sind in der Tabelle 1 dargestellt und sind sehr groß.
Beim Eintauchen der Pflanze in Wasser wird ein inniger Kontakt mit dem Lösungsmittel geschaffen, der ein Vielfaches des Beregnungsvorganges abzulösen vermag.

Bei beiden Versuchsreihen wurden Nullwerte nie vermerkt, weil es sich bei diesen Pflanzenproben um solche aus einem Untersuchungsgebiet handelt, das am See durch den Straßenstaub und in der Höhenlage durch Industriegebiete, die in der Hauptwindrichtung liegen, verunreinigt wird.
Weitere Untersuchungen von Kiefern- und Fichtenzweigen in Erlangen haben diese Ergebnisse vom Überlinger See im Wesentlichen bestätigt.

TABELLE 1

| Nr. | Pflanzenart und Standort | mg $PO_4$/1oog Trock.substan | |
|---|---|---|---|
| | | Beregnung 5 Min aqua dest. | Eintauchen 5 Min aqua dest. |
| Z 1 | Kiefer an den Steinbalmen | o,o52 | o,16o |
| Z 2 | Kiefer am Ufer b.Sipplingen neben Straße u. Bahn | o,o59 | o,18o |
| Z 3 | Kiefer an den Steinbalmen | o,275 | o,67o |
| Z 4 | Fichte Haldenhof unterhalb Filterbecken | o,13o | o,62o |
| Z 5 | Fichte im Waldstück zwisch. Stockacher Ach und Bodman Ostrand | o,o54 | 1,254 |
| Z 6 | Fichte auf der Höhe neben Weg | o,o81 | o,567 |
| Z 7 | Fichte am Hang, Weg zu den Steinbalmen | o,161 | o,566 |
| Z 8 | Fichte am westl.Seende Südhang | o,o82 | o,445 |
| Z 9 | Kiefer in d.Mulde nördl. Haldenhof Nordseite 2o m neben Straße | o,362 | 1,o35 |
| Z 10 | Fichte i.Wald unterhalb Filterbecken 3m üb. dem Boden entnommen | o,585 | o,82o |
| Z 11 | Fichte Wäldchen zw.Stockach Ach und Bodman West | o,135 | o,735 |
| Z 12 | Wacholder an d.Steinbalmen | o,153 | o,795 |
| Z 13 | Kiefer Steinbalmen Ostseite | o,163 | o,38o |
| Z 14 | Kiefer Mulde nördl.Halden-hof Westseite | o,o44 | o,2o6 |
| Z 15 | Eibe im Badgarten West | o,o57 | o,242 |
| Z 16 | Kirschlorbeer am Garten unter Ceder | o,118 | 1,27o |
| Z 17 | Fichte auf halber Höhe an Molasse Badgarten | o,382 | o,875 |

TABELLE 1 (Fortsetzung)

| Nr. | Pflanzenart und Standort | mg $PO_4$/1oo g Tr.Substanz | |
|---|---|---|---|
| | | Beregnung | Eintauchen |
| Z 18 | Steincypresse Stadtgärtnerei 1o m hoch frei | o,oo | o,188 |
| Z 19 | Tränenfichte neben Ceder im Garten | o,695 | 1,875 |
| Z 20 | Tuja canadensis Badgarten an Straße nach wenig Regen | o,298 | 2,42o |
| Z 21 | Buchs neben Säuleneibe Badgarten Überlingen | o,173 | o,6o6 |
| Z 22 | Stechpalme neben Pavillon Badgarten | o,296 | o,39o |
| Z 23 | Eibe im Badgarten | o,21o | o,49o |
| Z 24 | Libanon-Zeder im Garten nach 1 Tag Regen | o,177 | o,274 |
| Z 25 | Fichte neben Buchs am Pavillon | o,49o | 1,54o |
| Z 26 | Stein-Zypresse Badgarten West geschützt | o,1o5 | o,242 |
| Z 27 | Thuja Badgarten Straße | o,244 | o,13o |
| Z 28 | Libanon-Zeder an Straße nach 1o mm Regen | o,143 | o,3o8 |
| Z 29 | Thuja-hecke im Garten | o,376 | o,468 |
| Z 30 | Efeu im Garten an Straße | o,876 | o,97o |
| Z 31 | Zwergfichte Badgarten neben Säuleneibe | o,178 | o,334 |
| Z 32 | Libanon-zeder nahe Straße | o,258 | o,85o |
| Z 33 | Buchs auf Höhe an Pavillon | o,11o | o,455 |
| Z 34 | Schein-zypresse Badgarten | o,395 | 1,78o |
| Z 35 | Kiefer, abgesägte Wipfel | o,425 | o,49o |

Phosphatmengen, die eine Pflanze bei künstl. Beregnung oder beim Abspülen abgibt.

Die Tabelle 2 zeigt eine Übersicht aus Werten, die im städtischen Einzugsgebiet Erlangen erhalten wurden im Vergleich mit solchen, die im industriefernen Gebirgsgebiet des Bayerischen Waldes am Arber gefunden wurden. Hierbei wurde eine andere Methode des Ablösevorgangs angewendet, die jedoch das Grundprinzip der vorher geschilderten Versuchsreihe einhält und auch ein 5 Minuten langes Ablösen der Stoffe berücksichtigt.

Versuch 2: Es wurden 5o-Gramm Zweige (Trockengewicht) vergleichbarer Stärke jeweils 5 Minuten in einen 1 Liter fassenden gläsernen Meßzylinder getaucht, wobei die Schnittfläche der Pflanze das Lösungsmittel nicht berührte. Das Waschwasser wurde anschließend sofort nötigenfalls filtriert und untersucht.

Das Ergebnis ist in der Tabelle 2 dargestellt.
Aus dem Vergleich der Erlanger Proben mit jenen aus dem Arbergebiet läßt sich der Unterschied in der Staubbelastung in einem städtisch industriellen Einzugsgebiet im Vergleich zu einem industriefernen ablesen.
In Einzelfällen werden auch in Erlangen niedrige Werte bei den ersten Eluaten gefunden. Diese sind aber selten. In der Gebirgsgegend wurden nie Werte über o,o42 mg $PO_4$/l gefunden.
Bei der hier angewendeten Technik der Mineralstoffablösung tritt nach 2 bis 4 Chargen Spülwasser eine Erschöpfung der ablösbaren Stoffe ein, die bei geringen Verschmutzungsgrad schon bei der zweiten Charge erreicht sein kann und in 12 Fällen nur einmal nach der 5 ten Charge noch nicht erschöpft war. Man darf bei dieser Versuchsführung annehmen, daß der Ablösevorgang der Staub und Flugascheanteile auf der Pflanze vollständig ist, sobald eine weitere Charge keinen Nachweis dieses Stoffes mehr zeigt.

TABELLE 2

mg $PO_4$ gelöst/Liter 1963

| Charge | Liter (5Min) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | Pflanze |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Erlangen Stadtgebiet | 9.Apr. | o,13o | o,148 | o,o73 | o,o | | |
| " " | 11.Apr. | o,14o | o,1oo | o,o88 | o,o | o,o | Kiefer |
| " " | 19.Apr. | o,26o | o,184 | o,24o | o,138 | o,o4 | Kiefer |
| " " | 23.Apr. | o,o95 | o,o | o,o | o,o | | Kiefer |
| " " | 16.Okt. | o,o38 | o,o | o,o | | | Kiefer |
| " " | 16.Okt. | o,o38 | o,o | o,o | | | Kiefer |
| " " | 16.Okt. | o,o42 | o,o | o,o | | | Fichte |
| " " | 16.Okt. | o,132 | o,o64 | o,o55 | o,o | o,o | Lärche |
| | | | | | | | |
| Arber-gebiet | 28.Okt. | o,o34 | o,o28 | o,o | o,o | | Fichte |
| " " | 28.Okt. | o,o26 | o,o | o,o | o,o | | Fichte |
| " " | 28.Okt. | o,o42 | o,o | o,o | | | Kiefer |
| " " | 28.Okt. | o,o36 | o,o | o,o | | | Kiefer |
| " " | 28.Okt. | o,o2o | o,o | o,o | | | Kiefer |

Phosphatgehalt im Waschwasser
von 5o-Gramm Zweigen versch.Pflanzen

Versuch 3: Ein weiterer Versuch zur Charakterisierung der Stoffe, die auf den Pflanzen festgehalten werden und mit dem Niederschlag abgespült werden, wurde mit 1 qm großen Regenauffanggeräten unternommen, wie sie später auch für das Chargenauffanggerät verwendet und dort beschrieben sind. Die Geräte wurden jeweils im Freien und unter Bäumen aufgestellt, so daß der von den Bäumen abtropfende Niederschlag sich im Sammelbehälter dieser Auffangvorrichtung sammelte.

Die Tabelle 3 zeigt, daß sowohl in Erlangen, wie am Bodensee und in der Höhenlage von 1ooo m u.M. in Regau bei Oberaudorf in den Alpen Phosphat gelöst in den unter Bäumen aufgefangenen Niederschlag wesentlich höher ist, als im Freien. Von ganz besonderer Bedeutung sind auch hier wieder die Werte, die in der Höhenlage der Alpen gefunden wurden, wo jeder direkte Einfluß von Siedlung und Industrie ausgeschlossen ist. Mit o,o85 und o,o96 mg $PO_4$/Liter liegen diese Werte niedrig im Vergleich mit den anderen gefundenen Werten und geben einen weiteren Hinweis, daß die Phosphate der Niederschläge aus der Flugasche häuslicher und industrieller Heizungen stammen.

Auf der Grundlage dieser Erkenntnis wurde die weitere Untersuchung auf eine umfangreiche Untersuchung der Niederschläge an den verschiedenen Untersuchungsplätzen konzentriert, wobei der Klärung des Auswaschvorgangs beim beginnenden Regen das besondere Interesse galt. Zu diesem Zwecke wurde das Chargen-auffang-gerät für Niederschläge konstruiert und eingesetzt.

TABELLE 3

mg $PO_4$ gelöst/Liter

| 1963/64 | im Freien | unter Kiefer | Gesamt-niederschlag $mm/m^2$ |
|---|---|---|---|
| 30.IV. 63 | o,114 | 1,4oo | 4,o |
| 2.V.. 63 | o,17o | o,43o | |
| 22.V. 63 | o,196 | o,188 | o,5 |
| 23.V. 63 | o,11o | o,61o | 6,o |
| 6.VI. 63 | o,oo | o,74o | 2,7 |
| 7.VI. 63 | o,o95 | o,1oo | 7,6 |
| 9.VI. 63 | o,115 | o,o6o | 25,o |
| 13.VI. 63 | o,oo | o,oo | o,5 |
| 18.VI. 63 | o,oo | o,oo | o,3 |
| 25.VI. 63 | o,oo | o,oo | 2,2 |
| 3o.VI. 63 | o,oo | o,oo | o,7 |
| 3.VII. 63 | o,oo | o,63 | o,5 |
| 8.VII. 63 | o,o12 | o,o7o | 19.6 |
| 11.VII. 63 | o,o78 | o,96o | 3,6 |
| 27.VII. 63 | o,o86 | o,24o | 12,4 |
| 5.VIII.63 * | o,o3o | o,6o | 1,4 |
| 6.VIII.63 * | o,o74 | o,o9o | 27,3 |
| 26.IX. 63 + | o,o18 | o,o85 | 2,8 |
| 27.IX. 63 + | o,oo | o,o96 | 2,8 |
| 2o.XI. 63 | o,oo | o,o5o | 11,6 |
| 21.XI. 63 | o,oo | o,o6o | 1o,6 |
| 25.XI. 63 | o,oo | o,36o | o,8 |
| 3.XII. 63 | o,oo | o,14o | |
| 4.XII. 63 | o,oo | o,o9o | |
| 3.I. 64 | o,o3o | o,23o | o,3 |
| 6.I. 64 | o,1oo | 1,1oo | o,1 |
| 9.I. 64 SCH | o,o65 | o,22o | 5,1 |
| 23.I. 64 SCH | o,15o | o,18o | 8,7 |
| 4.II. 64 SCH | o,12o | o,33o | o,4 |

* Bodensee
\+ Regau 9oom ü.M.

Phosphate im Niederschlagswasser im Freien und unter einer Kiefer während und nach der Vegetationsperiode.

2.32 Der Auswaschvorgang durch Niederschläge

Frühere Untersucher haben den Gehalt der Niederschläge an Phosphaten und Stickstoff vor allem deswegen weit unterschätzt, weil sie einerseits den Regen immer mit einem zu kleinen Gerät über einen längeren Zeitraum aufgefangen haben, um eine genügende Menge zur Analyse zur Verfügung zu haben, andererseits nicht die Gesamt-Phosphate der Niederschläge bestimmt haben, und schließlich durch das lange Stehen der Proben durch mikrobielle Umsetzung der größte Teil dieser Stoffe sich dem Nachweis entzogen hat. Autoren, die eine Konservierung der Probe mit Schwefelsäure vorgenommen haben, haben andererseits den Fehler gemacht, daß durch Gegenwart der Säure viel zu hohe Werte für gelöstes Phosphat gefunden wurden, weil sich aus dem organisch gebundenen Phosphor Orthophosphat lösen konnte.

Die Anwendung des Chargenauffanggerätes und sofortige Untersuchung der Proben auf gelöstes Phosphat, Ammoniak-Stickstoff, Nitrit und Nitrat-Stickstoff vermeidet diese Fehler und liefert bei einer mehrjährigen Dauer der Untersuchungen zu verschiedenen Jahreszeiten Ergebnisse, die die wirklichen Verhältnisse wiedergeben.

Reinigungsleistung von Wassertropfen auf in der Luft befindliche Staubteilchen:

Die reinigende Wirkung des Regens ist zwar allgemein bekannt, aber quantitative Messungen fehlten bisher ebenso wie Aussagen über den mechanischen Vorgang dieser Reinigung. CULLY, FISCHER, LANGER et al. (1956) haben durch Absprühen von fluoreszierenden Staub verschiedener Teichengröße aus Flugzeugen und Einsammeln in Regenwasserauffanggeräten dicht am Boden solche Messungen ausgeführt und belegt, daß

der Effekt der Reinigung von der Größe der Staubteilchen und der Intensität des Regens mehr abhängt als von anderen bisher vermuteten Faktoren.
Eine Regenstärke von 1,7 mm /Stunde, die aus 1 bis 2 mm großen Tropfen bestand, reduzierte den Staubgehalt bei Teilchen-größen von 5 bis 5o Mikron innerhalb einer Stunde auf 57 %, nach 2 Stunden auf 33 %. Bei einer Regenstärke von 2mm/Stunde bei Regentropfen von o,5 bis 1,o mm und Staubteilchen von 1 bis 1o Mikron wurde der Staubgehalt auf 79 % reduziert. Hieraus ergibt sich, daß ein 4-stündiger mittlerer Regen größere Staubteilchen bis auf 1o % auswaschen kann. Um die kleineren Teilchen bis auf dieselbe Konzentration von 10 % auszuwaschen, wäre ein Regenfall von 6 bis 7 Stunden erforderlich.

Für die Reinigungsleistung des einzelnen Wassertropfens kann man in gewisser Annäherung jene Gesetzmäßigkeit annehmen, wie sie für die Reinigungswirkung von versprühten Wassertropfen in einer von Staub und Rauchgas durchströmten Röhre gelten.
BARTH (1959) stellt auf Grund der klassischen Arbeiten von Sell und Albrecht hierzu folgende Überlegungen an:
Ein kugelförmiger Wassertropfen vom Durchmesser $d_k$ werde von einem staubführenden Gasstrom mit der Geschwindigkeit w umströmt (s.Abb. 4). Der Staub sei in einiger Entfernung vom Wassertropfen gleichmäßig über den ganzen Querschnitt verteilt und möge nur aus Teilchen gleicher Größe von der Sinkgeschwindigkeit $w_f$ bestehen. In größerer Entfernung vom Wassertropfen fallen Staubbahnen und Stromlinien zusammen. Bei Annäherung an den Wassertropfen wird der Gasstrom umgelenkt. Die Staubteilchen können infolge ihrer Massenträgheit die Bewegung des Gasstromes nicht mitmachen und werden auf den Tropfen aufgeschleudert. Die auf den Tropfen auftreffenden Staubteilchen werden als abgeschieden betrachtet. Die Teilchen, die sich in Entfernung von der Kugel innerhalb des zylindrischen Raumes vom Durchmesser e befin-

den, treffen auf den Körper auf und alle anderen wandern an ihm vorbei.
Die Abscheideziffer, d.h. das Verhältnis $x = e/d_k$ des Regentropfens läßt sich nach BARTH aus den Staubbahnen bestimmen und ist in der Praxis von der Dichte der Staubteilchen abhängig. Für den gedachten Modellversuch kann man die Staubbahnen ohne Schwierigkeit bestimmen, wenn man dem Strömungsfeld um die Kugel die Lösungen der klassischen Hydrodynamik und für den Luftwiderstand der Staubteilchen das Stockes'sche Widerstandsgesetz zugrunde legt.

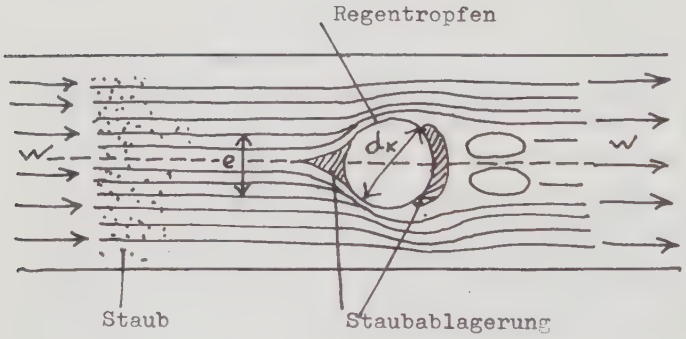



ABB. 4 Reinigungsleistung eines Regentropfens

Der Auswaschvorgang des Regens wurde mit dem Chargenauffanggerät an Hand der Werte, die für Phosphat und Stickstoff in den aufeinanderfolgenden Litermengen Regen analytisch nachgewiesen werden konnten charakterisiert.
Die Tabelle 4 zeigt, daß bei ersten Voruntersuchungen sowohl in Erlangen, wie im Bodenseegebiet, als auch in den Alpen die Verteilung dieser Stoffe im nacheinander folgenden Regenniederschlag der gleichen Gesetzmäßigkeit folgt.

Es wurde beobachtet, daß jeweils im ersten Liter Niederschlag nach einer vorausgegangenen Trockenheit ganz beachtliche Mengen speziell an gelöstem Phosphat gefunden werden, dieser Wert nimmt bei den weiteren folgenden Litern Niederschlag stetig ab und nähert sich schließlich der analytischen Erfassungsgrenze der angewendeten Molybdänblau-Methode mit der man bei 6 Gamma $PO_4$/Liter = 2 Gamma P zu rechnen hat.
Die ersten Beobachtungen zeigten bereits Unterschiede in den $PO_4$-Gehalten, die die Herkunft aus Industriestaub und Flugasche vermuten ließen:
Die in 1ooo Meter Höhe bei Oberaudorf gefundenen Werte sind niedrig im Vergleich zu den Werten in Erlangen und am Bodensee und erschöpfen sich schon bei den ersten Litern Niederschlag.

Eigene Beobachtungen ergaben, daß nur die aller kleinsten Teilchen Flugstaub- und asche in der Lage sind, weite Strecken mit dem Wind zurückzulegen (s. später) und daß es gerade die kleinsten Teile wiederum sind, die durch die feine Verteilung beim Lösevorgang wesentlich mehr vom jeweiligen Mineralstoffgehalt an das Lösungsmittel abgeben, als die gröberen Teile.
Ein Versuch mit unbehandelter und zum Vergleich mit fein verriebener Flugasche, der weiter unten besprochen wird, belegt diese Beobachtung.

Fortlaufende Untersuchung in einer Regenperiode:

Im Unterschied zu der bisher von anderen Untersuchern geübten Methodik Sammelniederschlagsproben zu untersuchen, wurde mit dem Chargenauffanggerät erstmals während einer fortdauernden Regenperiode, zu verschiedenen Jahreszeiten, die Verteilung der Phosphatgehalte im anhaltenden Niederschlag untersucht.

TABELLE 4

mg $PO_4$ gelöst/Liter 1963

| | Liter | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Erlangen Stadtgebiet | 13.7. | o,45o | o,32o | o,3oo | o,o64 | o,o8o | o,o78 |
| | 14.7. | o,56o | o,38o | o,328 | o,3o5 | o,23o | o,1oo |
| Überlingen Bodensee | 15.8. | o,o75 | o,o22 | o,o18 | o,o26 | o,o22 | o,o18 |
| | 18.8. | o,o46 | o,o25 | o,o18 | o,o2o | o,o18 | o,o2o |
| Regau 9oom ü.M. Alpen | 26.8. | o,o35 | o,o18 | o,ooo | o,oo | o,oo | |
| | 28.8. | o,ò26 | o,o24 | o,o22 | o,o18 | o,o18 | o,oo |
| Oberaudorf 482 m Ü.M. Alpen | 25.8. | o,o52 | o,o5o | o,o26 | o,o26 | o,o2o | o,o18 |
| | 26.8. | o,o25 | o,o18 | o,ooo | o,oo | | |
| Erlangen Stadtgebiet | 6.11. | o,24o | o,118 | o,o9o | o,o9o | o,o3o | o,o2o |
| | 10.11. | o,12o | o,11o | o,o9 | o,o8o | o,o65 | o,o2 |

Verteilung der Phosphate im Niederschlag bei Anwendung des Chargen-auffang-systems.

Die folgenden Abb.5-12 zeigen wie die Gehalte an gelösten Phosphat im Verhältnis zum Gesamt-Phosphat während einer jeweils circa 1-Wöchigen Regenperiode liegen.
Die Abbildungen 5 und 6 zeigen die Verhältnisse, wie sie bei der 7 - 9tägigen Untersuchung der Niederschläge für die Auffangstellen Überlingen und Haldenhof am Überlinger See gemacht wurden:
Die Gehalte an gelöstem Phosphat nehmen mit geringen Schwankungen während der Regenperiode stetig ab und erreichen schließlich erst am 6 ten Tag jenen bereits erwähnten Mindestwert, der noch erfaßt werden kann. Ein regenfreier Tag (wie z.B. am 21.3.) macht sich kaum in einer Änderung bemerkbar. Die Werte für Gesamtphosphat sind doppelt bis zehnfach höher und unterliegen viel größeren Schwankungen, die sich durch den bei Schlecht-Wetterperioden herrschenden Windeinfluß, und vom Wind den Auffanggeräten zugetragenen, dem Auge meist nicht sichtbaren Pflanzenteilen und Kleinlebewesen erklären, die beim Hineinfallen in die Untersuchungsproben die Werte sprunghaft erhöhen.
Der Grund hiefür sind,wie Einzeluntersuchungen dieser Fälle zeigten, die Fäkalstoffe von Lebewesen. Hierzu gehört vorallem auch der Vogelkot mit seinen hohen Gehalten an löslichen Phosphaten.
Im Einzugsgebiet des Bodensees spielen, wie die Beobachtungen zeigten, die große Zahl von Möven und Bläßhühnern eine große Rolle bei der Einbringung von Phosphaten und anderen Mineralstoffen in den See. Dieses Problem ist einer eigenen umfangreichen Untersuchung wert und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht beurteilt werden.

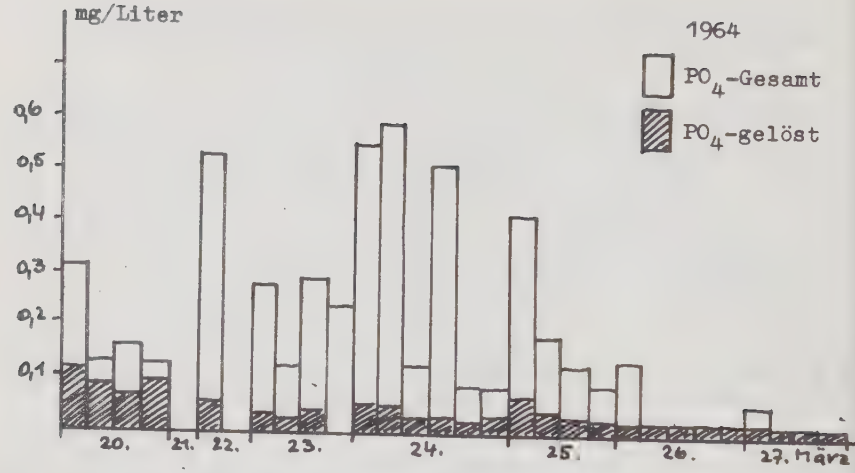



ABB.5 Überlingen (Auf dem Stein)

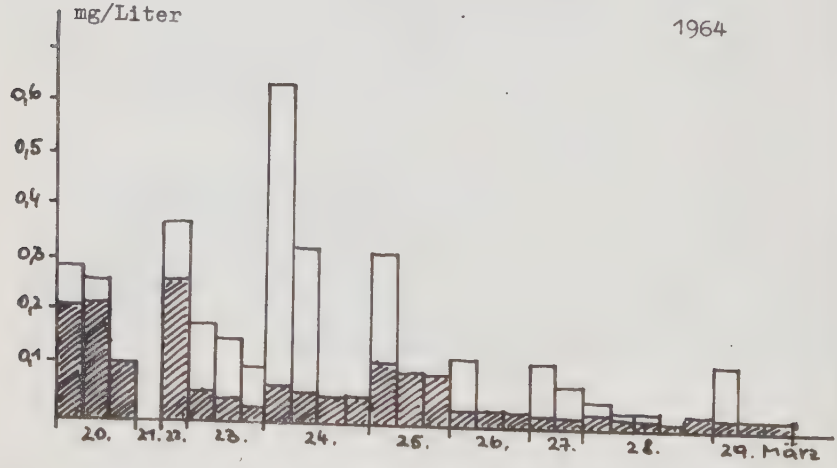



ABB.6 Haldenhof 707 m ü.M.

Die Abbildungen 7 - 10 stellen die Verhältnisse dar, wie sie sich an den vier Untersuchungsstellen:

Überlingen, Auf dem Stein
Strand Espasingen 395 m ü.M.
Haldenhof Höhe 7o7 m ü.M.
und Liggeringen Anhöhe 694 m ü.M.

um den Überlinger See in der Zeit zwischen dem 1o.8. und 19.8.1964 während einer unterbrochenen Regenperiode boten. Das Verhältnis Gesamt-$PO_4$ zu gelöstem $PO_4$ ist ähnlich der Beobachtung wie sie zwischen 2o. und 27.3.64 gemacht wurden. Durch die regenfreien Tage vom 14. bis 17.8. ist jedoch ein erneuter Anstieg der Werte für gelöstes Phosphat am 18.8.64 sehr deutlich zu erkennen. Die Abnahme der Werte für Gesamt-$PO_4$ ist auch hier weniger deutlich.

Vergleicht man diese Verhältnisse vom Bodensee mit solchen in Abbildung 11 - 12 in Erlangen gemachten Untersuchungen, so sieht man, daß auch hier der gleiche Rhythmus beobachtet wird, die Werte liegen aber höher, was sich aus der stärkeren Staubbelastung im städtischen Bereich erklärt.

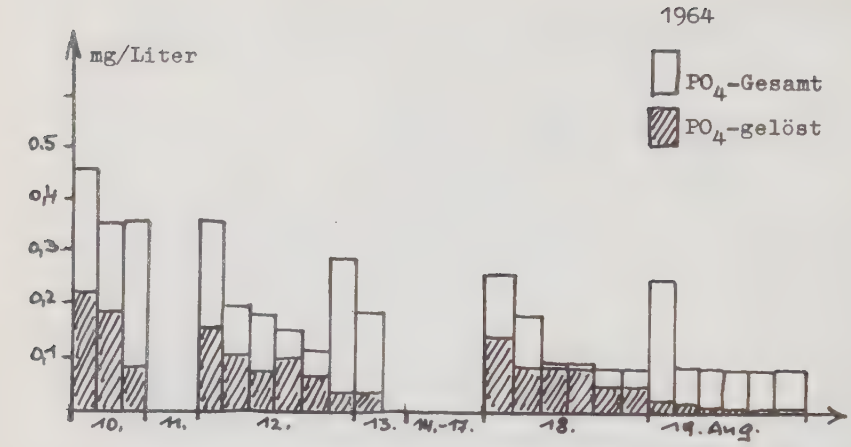



ABB. 7 Haldenhof 707 m ü.M.

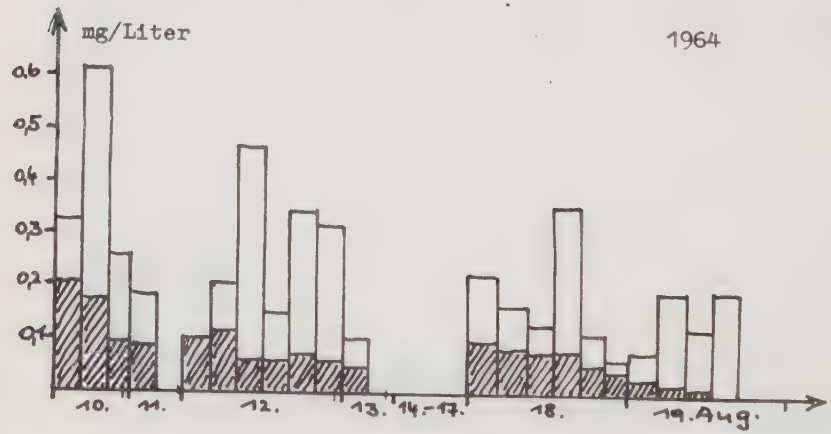



ABB. 8 Liggeringen Anhöhe 694 m ü.M.

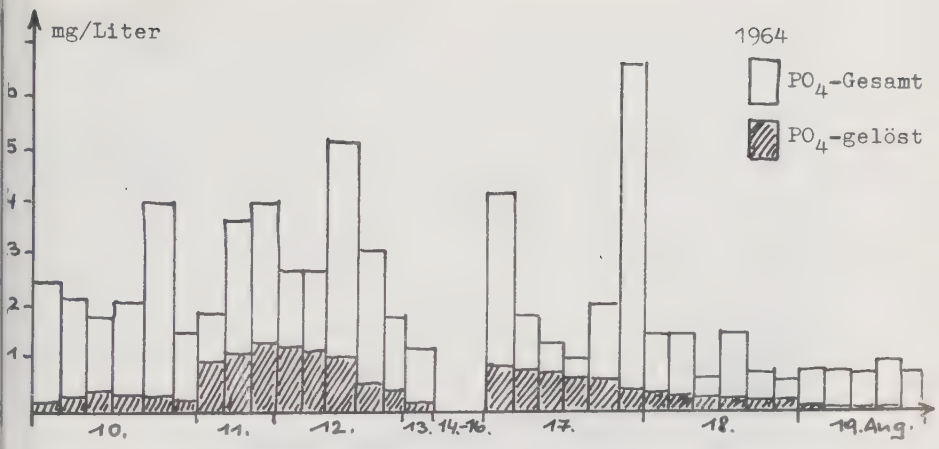



ABB. 9 Überlingen (Auf dem Stein)

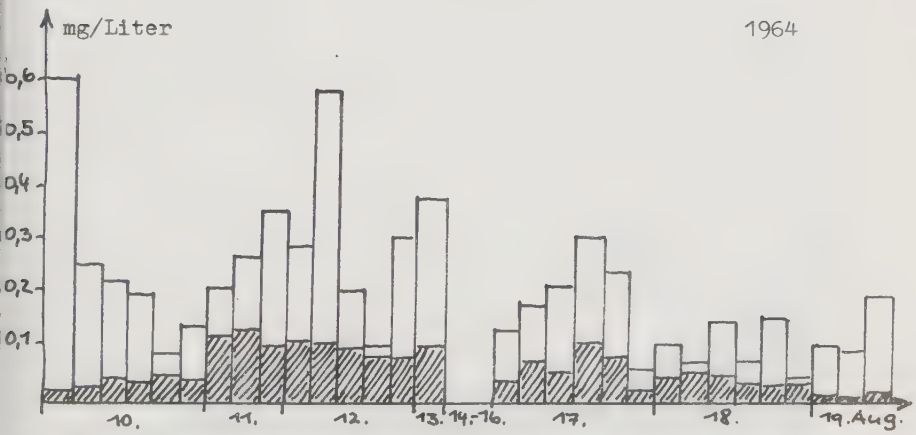



ABB. 10 Strand Espasingen

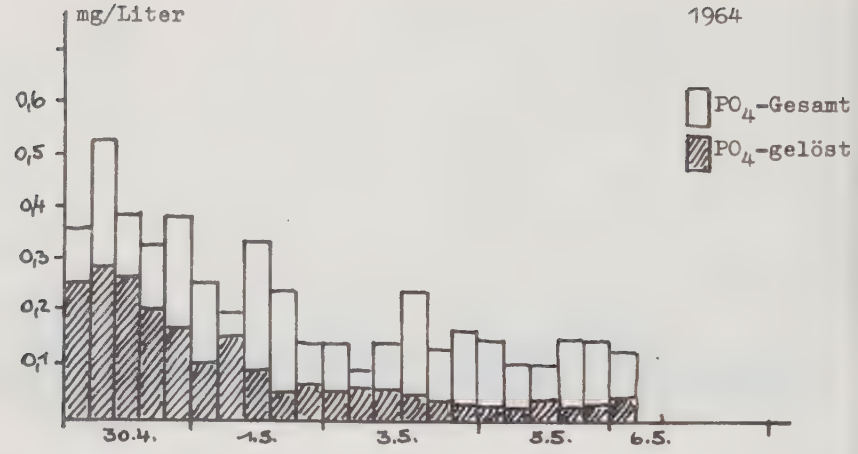



ABB.11 westlich Erlangen (2 km)

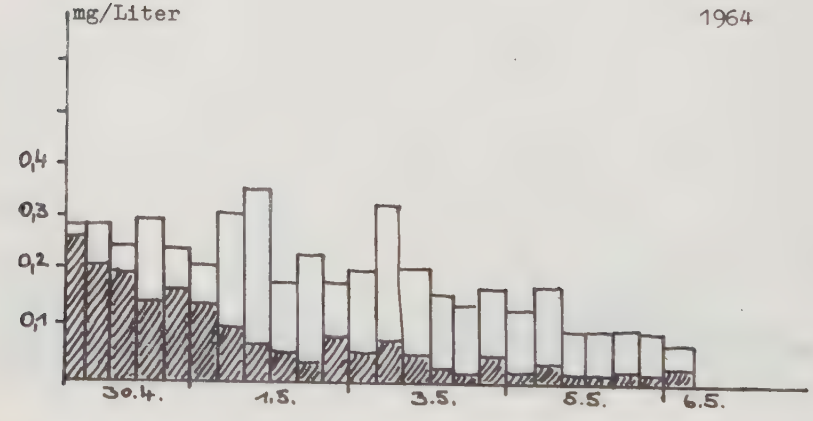



ABB. 12 Erlangen (Regnitzwiese)

Wetter- und Windverhältnisse am westlichen Bodensee (nach HUSS).

Für die Beurteilung der Auswirkungen der industriellen Luftverunreinigung aus der dem Bodensee westlich vorgelagerten Industrie im Raume Singen und Schaffhausen ist die Kenntnis über die Wind- und Wetterverhältnisse am See und in der ihn umgebenden Landschaft, vor allem im westlichen Vorland von größter Bedeutung.

Bei den Windverhältnissen unterscheidet man zwei Arten von Winden:

1) die Winde, die durch alleinigen Einfluß des Sees zustandekommen (Seewinde) und
2) die Winde, die durch die Großwetterlage bedingt und für den weiträumigen Transport der Luftmassen verantwortlich sind.

Für die Beurteilung der Einflüsse aus 2o bis 6o km entfernten Industrieanlagen sind vor allem die letzteren von Bedeutung. Für die Verteilung der Luftmassen über den See und damit für die Verteilung der herantransportierten Staubmassen ist aber auch die Kenntnis der Seewinde von Bedeutung.

Auf Grund von umfangreichen Untersuchungen gibt HUSS für die verschiedenen Tageszeiten folgende Strömungsfelder (s.Abb. 13-16) an, die dann vorherrschen, wenn kein allgemeines Druckgefälle überlagert ist:

Abbildungen 13 - 16:
24 - o1 Uhr zeigt fast reine Konvergenz (Landwinde). Die ausgeprägte Strömung aus dem Rheintal beschränkt sich auf die Bregenz-Lindauer Bucht. Im Überlinger See treffen sich Ost- und Westwinde etwa auf der Seeachse.
o7 - o8 Uhr: Während auf dem Obersee im ufernahen Bereich eine zyklonale Bewegung in Gang ist, klingt die Landwindphase im Überlinger See ab (schwache Winde).

ABB. 14 o7 - o8 Uhr
Übergangsphase 1

ABB. 13 24 - o1 Uhr
reiner Landwind
Rheintalwind

ABB. 15 13 - 14 Uhr
Seewinde

ABB. 16 17 - 18 Uhr
Übergangsphase 2

13 - 14 Uhr: Während auf dem Obersee der Seewind in Gang ist, und der ufernahe Bereich im antizyklonalen Sinn überströmt ist (Sommerhalbjahr, höherer Druck über dem kühleren See), findet allgemein ein Einströmen in den schmalen Überlinger See statt (SE-Winde) mit einer Divergenz auf Höhe Meersburg.
17 - 18 Uhr: Im Westteil des Obersees setzt sich allgemein leichte Westströmung durch, während im Überlinger See (!) noch SE bis S-Wind herrscht. Zwischen Friedrichshafen und Lindau zeigt sich kurzdauernde SE-Bewegung vor Übergang zum Landwind.

Was die Herkunft der Luftmassen bei Niederschlag betrifft, so hat man nach HUSS am Überlinger See überwiegend mit Westwetterlage zu rechnen.
Schauer und Gewitterzüge teilen sich meist im Westen des Sees. Die meisten Gewitter und Schauer kommen aus dem Klettgau (Waldshut, Schaffhausen) das Rheintal herauf und teilen sich am Schiener Berg, der als Wetterscheide gilt.
Ein Teil wandert über Radolfzell nach Konstanz und weiter nach Frauenfeld, ein anderer Teil überquert den Bodanrücken und zieht über den See nach Oberschwaben.

Über die in diesem Zusammenhang besonders wichtigen Strömungsverhältnisse bei Westwetterlage gibt ABB. 18 einen Überblick.

ABB. 18 Stundenmittel der Winde am 16.7.1962
zwischen 13 - 14 Uhr

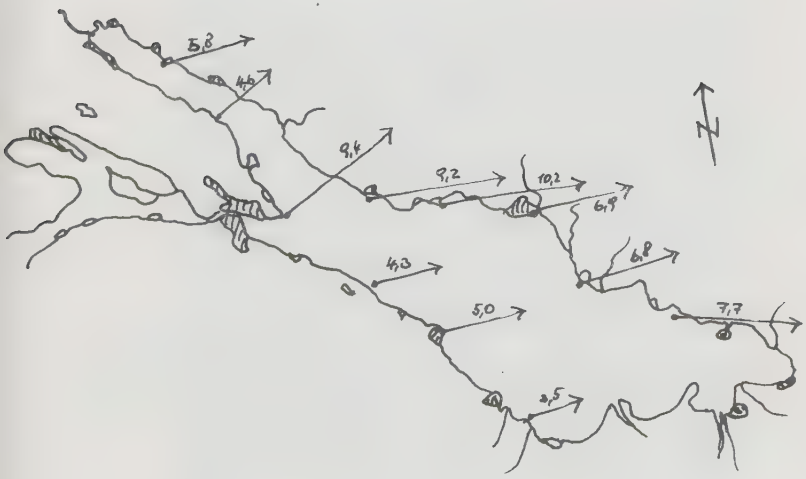



ABB. 17 Stundenmittel der Winde am 16.7.1962
zwischen 9 - 10 Uhr

2.33 Der Einfluß von Industrie und Kraftwerken auf die Phosphatgehalte in den Niederschlägen

Aus früheren Untersuchungen (KNORR und KLATTE) ist bekannt, daß im Schnee siedlungsnaher und industrieller Gebiete, wie z.B. auf dem Eis des Bodensees nahe Friedrichshafen, die Werte für gelöste Nährstoffe im Schnee beachtliche Höhe zeigen.
Um einen Maßstab über die Größe möglicher Stoffkonzentrationen als Folge der atmosphärischen Verunreinigung der Luft in Siedlungsräumen zu gewinnen, wurde eine Winter-Untersuchung im Nahbereich bis zu 3 km um das Kraftwerk in Gebersdorf südlich von Nürnberg durchgeführt, wo man extreme Verhältnisse erwarten kann und andere Verunreinigungen der Luft weit hinter denen aus Flugstaub und Flugasche zurücktreten. Die Schneeproben wurden in der schneereichen Zeit Dezember-Januar 1963/64 auf eigens dafür ausgelegten Brettern, die mit einer hierfür ausgewählten und überprüften Kunststoffolie überzogen waren, gesammelt.
Auf diese Weise wurden alle störenden Einflüsse, wie sie etwa vom Boden her durch kapillar aufsteigende, gelöste Mineralstoffe zu erwarten wären, ausgeschaltet.
Bei größerer Schneehöhe und anhaltendem Frostwetter wurden die einzelnen Schichten direkt mit einer Schaufel abgehoben und in sorgfältig gereinigten Fünf-Liter-Zubindegläser eingebracht. Die Schmelzwasserproben wurden abgedeckt und bei Raumtemperatur aufgetaut und sofort untersucht.
Die Untersuchungen fanden im Januar bei einer ausgeprägten Inversionswetterlage statt, die durch Ausschaltung von Wind- und Wettereinflüssen die Beobachtung des Ausbreitungsvorganges von Flugstaub- und Asche im Bereich des Kraftwerkes gestattete.

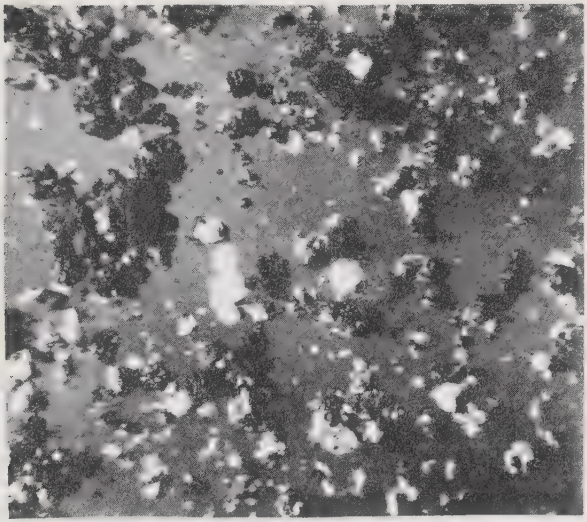


ABB. 19 Flugstaub Kraftwerk Gebersdorf 1ooo m NW

Vergr.: 4oo-fach

ABB. 20 Flugstaub Kraftwerk Gebersdorf 3ooo m NW

Vergr.: 4oo-fach

Phosphat im Schnee-schmelzwasser
um das Kraftwerk Franken südlich Nürnberg

TABELLE 5

$PO_4$gelöst mg $PO_4$/Liter

| mg $PO_4$/l | km | 23.12. | 9.1. | 14.1. | 15.1. | 23.1. | 28.1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | o | o,o7 | o,15 | o,o4 | o,12 | o,17 | o,2o |
| NW | 1 | o,11 | o,o9 | o,18 | o,12 | o,27 | |
| | 2 | o,11 | | o,22 | o,12 | o,26 | o,14 |
| | 3 | o,17 | | o,6o | o,18 | o,25 | o,12 |
| N | 1 | | o,o6 | o,18 | | o,31 | o,2o |
| | 2 | | o,15 | o,12 | | o,3o | o,29 |
| O | 1 | | o,o85 | o,3o | | o,39 | o,62 |
| | 2 | | o,o65 | o,1o | | o,14 | o,88 |

$PO_4$Gesamt mg /Liter

| | km | 23.12. | 9.1. | 14.1. | 15.1. | 23.1. | 28.1. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | o | o,19 | o,68 | | o,56 | 1,64 | 2,28 |
| NW | 1 | o,19 | o,29 | o,7o | o,48 | o,76 | |
| | 2 | o,33 | | 1,52 | o,24 | o,59 | 1,66 |
| | 3 | o,39 | | 1,96 | o,2o | o,6o | o,62 |
| N | 1 | | o,29 | 1,82 | | o,6o | 2,28 |
| | 2 | | 1,4o | o,84 | | o,5 | o,38 |
| O | 1 | | o,26 | 1,1 | | 1,2 | 2,46 |
| | 2 | | o,16 | 1,o | | o,74 | o,74 |

1963/64

Die Mengen an Ruß und Flugstaub, sowie Steinkohlenflugasche erreichten Werte bis zu 1,459 g/Liter Schmelzwasser, wobei man berücksichtigen muß, daß diese Werte bei einer Schneehöhe von 25 bis 3o cm nicht so hoch liegen wie bei geringen Niederschlagsmengen.
Die Tabelle zeigt, mit welchen Staubmengen je Liter Schmelzwasser man nach einem Neuschneefall in circa 1 Woche zu rechnen hat:

neefall 15. Jan. g/Staub/Liter

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| nahme 23.1. | 1,33 | 1,2o | o,787 | o,45 | 1,459 | o,893 | 1,o49 | o,54 |
| fernung km | o,o | NW 1 | NW 2 | NW 3 | N 1 | N 2 | O 1 | O 2 |

Das Maximum der Immission liegt jeweils bei 1ooo m Entfernung vom Zentrum der Schlote. In dieser Distanz hat die Mehrzahl der Partikel ihre maximale Größe von 4oo - 5oo µ.
Die Untersuchung des Schneeschmelzwassers im Bereich des Kraftwerkes ergab Werte von o,o7 bis o,88 mg $PO_4$gelöst/l. Die Werte für Gesamt-$PO_4$ bewegen sich zwischen o,16 und 2,46 mg.
Aus der Tabelle 5 ersieht man, daß die Konzentration an $PO_4$ außerhalb der Tausend-Meter-Zone ansteigt und bei 3ooo m, wo überwiegend bereits kleinere Partikel um 1o-5o µ vorliegen, oft einen höheren Wert erreicht.
Dieser Vorgang wird verständlich, wenn man das Auflichtfoto Abb. 19 des abfiltrierten Flugstaubes betrachtet und mit jenem vergleicht, das aus dem Staub in größerer Distanz (Abb. 2o) erstellt ist. In der größeren Entfernung werden die hellen Mineralanteil-partikel häufiger, diese lösen sich leichter als jene, die größere Ruß und Kohleanteile zeigen, und liefern den hohen Anteil von Phosphaten in der Lösung.

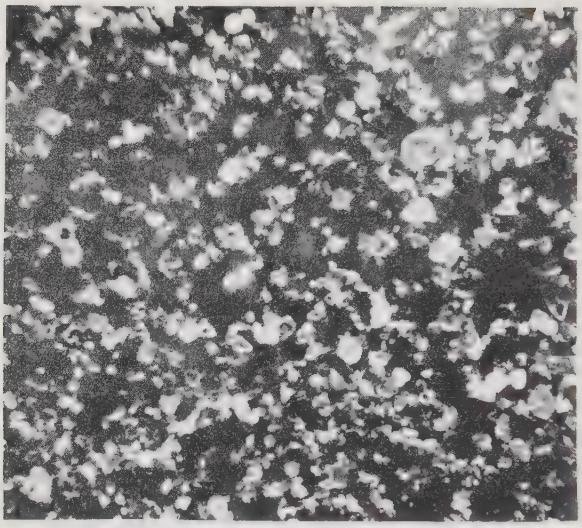


ABB. 21 Flugstaub Stadt Erlangen Institut (6 m über Boden)
Vergr.: 400-fach

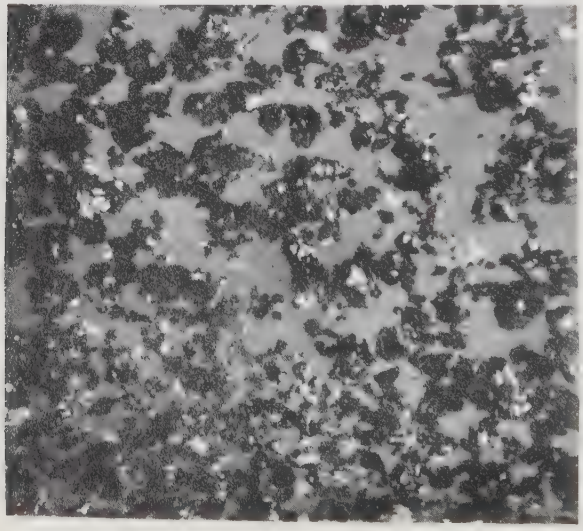


ABB. 22 Flugstaub Kraftwerk Gebersdorf 2000 m NW
Vergr.: 400-fach

Ein Laborversuch über die Löslichkeit der mineralischen Anteile der bei diesem Versuch angefallenen Flugstaubart gibt nähere Auskunft über die Löslichkeit.
Der abfiltrierte Flugstaub und eine Probe Flugasche aus der Entstaubungsanlage des Kraftwerkes wurden verrieben und unverrieben in destlliertem Wasser von pH 5,2 aufgeschwemmt.
Aus den ansteigenden Werten beim Stehen während 6 Tagen sieht man, daß die Phosphate im Flugstaub aus dem Asche-anteil stammen, aber hier geringersind, als in der Flugasche und zweitens, daß die fein verriebenen Proben wesentlich mehr an die Lösung abgeben, als die nicht verriebenen.

| mg $PO_4$/1g | | Anfang | 1.Tag | 2.Tag | 5.Tag | 6.Tag |
|---|---|---|---|---|---|---|
| FLUGSTAUB grob | I | o,o65 | o,o9o | o,158 | o,2oo | o,22o |
| FLUGSTAUB fein verrieben | II | o,o9o | o,11o | o,186 | o,26o | o,24o |
| FLUGASCHE grob | III | o,124 | o,225 | o,31o | o,34o | o,37o |
| FLUGASCHE fein verrieben | IV | o,2oo | o,335 | o,37o | o,56o | o,57o |

Für die Verhältnisse im Seewasser ist dieser Befund von außerordentlicher Bedeutung, zumal bisher von limnologischer Seite die Bedeutung der Gesamt-Phosphat-Bestimmung zu wenig bewertet worden ist.

Was im Laborversuch innerhalb 1 Woche abläuft, geht im See in ähnlicher Weise und bei der langen Verweildauer der zuerst ungelöst vorliegenden Flugstaubanteile schließlich noch viel weiter, so daß man erwarten darf, daß der von BOMHARD angegebene Wert von

o,6 - o,7 % $PO_4$-Anteil in der Flugasche, der im Wasser nur zu 1/1o löslich sein soll, dann weit mehr in Lösung geht, als bisher bekannt ist.

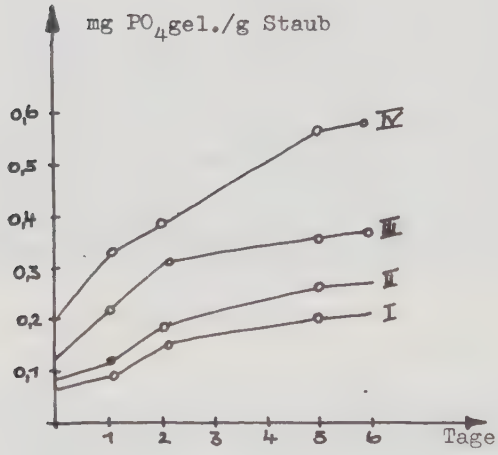



ABB. 23 Löslichkeit der Phosphate (vgl.S.76)

Schneeuntersuchung in den Alpen: (industrieferne Gegend)

Im Winter 1964 wurde auch in den Alpen eine Untersuchung von Schneeproben auf den Gehalt an gelöstem und Gesamt-Phosphat durchgeführt.
Der Untersuchungsbereich erstreckte sich auf das Tal bei Oberaudorf am Inn und auf die Höhenlagen um 1ooo m bis 12oo m im Gebiete des Brünnstein und Wildbarren.
Zum Vergleich wurden im Sommer 1965 auch Schneeproben vom Flüela-pass (239o m ü.M.) (Schweiz) untersucht.
Ende Januar 1964 wurde bei einer Vergleichsuntersuchung

in 1ooo m ü.M. im Gebiete Regau-Wildbarren (1ooo bis 1447 m ü.M.) festgestellt, daß sowohl im Altschnee, als auch im Neuschnee nur selten o,o15 - o,o16 mg $PO_4$ gelöst nachgewiesen werden können, während die Gesamt-Phosphate sich zwischen o,12 - o,36 mg/Liter bewegen. (s.Tabellen 6 - 8)
Im März 1964 wurde diese Untersuchung wiederholt und gleichzeitig auch Proben aus Schneeschmelzwasser des Tales bei Oberaudorf (482 m ü.M.) untersucht.
In der Höhe fanden sich für gelöstes $PO_4$ Werte von o,o - o,o2 mg/Liter sowohl im Altschnee, wie auch im Neuschnee. Die Werte für Gesamt-$PO_4$ lagen hierbei zwischen o,19 und o,77 mg/Liter und bewegten sich folglich in der gleichen Größenordnung wie jene vom Januar 1964.
Im Neuschneeschmelzwasser des Tales wurden o,13-o,2o mg $PO_4$ gelöst/Liter und o,36 - o,4o mg $PO_4$-Gesamt/Liter gefunden. Während in der Höhe überwiegend Nullwerte für gelöstes $PO_4$ gefunden werden, sind also hier im Tal schon häufiger diese Werte zu finden. Zur genaueren Klärung, ob diese $PO_4$-Gehalte konstant anzutreffen sind und etwa den Siedlungsfeuerungen zuzuschreiben sind, wurde im Tal zwischen Oberaudorf und Kiefersfelden eine systematische Probenahme von Oberflächenschnee und Tiefenschnee in Abständen von jeweils 1 km durchgeführt und auch aus der Umgebung weitere Proben untersucht.
Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigt Tabelle 6.
Von 16 aufgeführten Werten für gelöstes $PO_4$ sind auch hier wie in der Höhenlage die Hälfte ohne Nachweis von $PO_4$.
Die gleichzeitig bestimmte, und in der Tabelle aufgeführte Staubmenge, ist durch das Zementwerk Kiefersfelden verursacht und hat offensichtlich nur auf die Werte für Gesamt-$PO_4$ einen Einfluß. Die Gesamt-$PO_4$-Werte sind teilweise recht beachtlich und können nicht pflanzlichen Ursprungs sein, weil die Schneedecke geschlossen war und gerade auch auch im Oberflächenschnee, der neu gefallen war, hohe Werte vorherrschen.

Die Abhängigkeit der Immissionen von der Nähe der Staubquelle ist an den Mengen Flugstaub deutlich abzulesen. In 4 km Entfernung, also nahe am Ort Kiefersfelden ist die Staubausschüttung am größten.
Das Beispiel des Oberaudorfer Tales wurde bewußt gewählt, weil es veranschaulicht, daß nicht jeder Staub für den $PO_4$-Gehalt in den Niederschlägen verantwortlich gemacht werden kann und etwa eine Staubmessung wie sie heute vielerorts üblich ist, keinen Rückschluß auf den Gehalt an löslichen Phosphaten im Niederschlag zuläßt.

TABELLE 6

| | Oberfläche bis 5 cm | | | Tiefe Schicht unter 5 cm | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Januar 1964 | $PO_4$ Gesamt mg/l | $PO_4$ gelöst mg/l | Flug-staub g/l | $PO_4$ Gesamt mg/l | $PO_4$ gelöst mg/l | Flug-staub g/l |
| Niederaudorf 482 m ü.M. | o,4oo | o,o3o | | o,38o | o,o | |
| Reisach 482 m ü.M. | o,43o | o,o1o | | o,36o | o,o2o | |
| Oberaudorf 1 km südl. | 1,12o | o,o2o | o,12 | o,36 | o,o8o | o,o6 |
| Oberaudorf 2 km südl. | 1,34o | o,o | o,36 | o,7o | o,o7o | o,12 |
| Oberaudorf 3 km südl. | o,89o | o,o | o,56 | o,62 | o,o | o,31 |
| Oberaudorf 4 km südl. | 1,48o | o,o | 1,29 | 1,12 | o,o | o,38 |
| Kiefersfelden 478 m ü.M. | o,64o | o,o18 | o,o9 | o,64o | o,o9 | o,o7 |
| Hechtsee 544 m ü.M. | o,36 | o,o | | o,33 | o,o | |

Phosphatgehalte im Schnee-schmelzwasser des Inntales aus Alt- und Neuschnee.

TABELLE 7

| | Höhe m ü.M. | Altschnee 16.3.64 | | Neuschnee 19.3.64 | |
|---|---|---|---|---|---|
| Entnahmeort | | mg $PO_4$ Gesamt | mg $PO_4$ gelöst | mg $PO_4$ Gesamt | mg $PO_4$ gelöst |
| Oberaudorf Tal 1 km südl. | 482 | | | o,4o | o,o13 |
| 2 km südl. | 482 | | | o,38 | o,o2o |
| 3 km südl. | 486 | | | o,36 | o,o2o |
| 4 km südl. | 488 | | | o,38 | o,o2o |
| Bichlersee | 9oo | o,23 | o,o2o | o,43 | o,o2o |
| Hauser Alm | 9oo | o,43 | o,o | o,34 | o,o |
| Wildbarren | 125o | o,31 | o,o13 | o,24 | o,o13 |
| Wildbarren Weg | 11oo | o,32 | o,o13 | o,36 | o,o1o |
| Wildbarren Süd | 125o | o,48 | o,o1o | | |
| Regau Süd | 9oo | o,77 | o,o | | |
| Regau P 1ooo | 1ooo | o,28 | o,o | o,19 | o,o |
| Regau P 1ooo | 1ooo | o,28 | o,o | o,55 | o,o13 |
| Forsthaus Brünnstein | 11oo | o,26 | o,o | o,33 | o,o13 |

Phosphatgehalte im Schneeschmelzwasser in einer industriefernen Alpenregion im Tal und auf der Höhe.

TABELLE 8

| | Altschnee 29.1.64 | | Neuschnee 31.1.64 | |
|---|---|---|---|---|
| | $PO_4$ Gesamt | $PO_4$ gelöst | $PO_4$ Gesamt | $PO_4$ gelöst |
| Regau P 1ooo 1ooo m ü.M. I | o,12o | o,o16 | o,28o | o,o18 |
| II | o,15 | o,o | o,26 | o,o |
| III | o,12 | o,o | o,29 | o,o15 |
| IV | o,19 | o,o | o,19 | o,o |
| Bichlersee 9oo m ü.M. | o,12 | o,o | o,28 | o,o |
| Hauseralm 9oo m ü.M. | o,26 | o,o | o,29 | o,o |
| Wildbarren Weg 12oo m ü.M. | o,36 | o,o | o,29 | o,o |
| Sudelfeld 1094 m ü.M. | | | o,36 | o,o |

Phosphat-gehalt im Schneeschmelzwasser
aus 1ooo - 12oo m Seehöhe ü.d. Inntal

TABELLE 9

mg/Liter

| Flüelapass 2390 m ü.M. | $PO_4$ gelöst | $PO_4$ Gesamt |
|---|---|---|
| Schneefläche abseits der Straße | 0,004 | 0,13 |
| 300 m westlich | 0,010 | 0,13 |
| 400 m " " | 0,010 | 0,188 |
| 500 m " " | 0,008 | 0,212 |
| 600 m " " | 0,006 | - |
| 700 m " " | 0,006 | 0,152 |
| 300 m östlich | 0,012 | - |
| 400 m " " | 0,016 | - |
| 500 m " " | 0,032 | 0,292 |
| 600 m " " | 0,022 | 0,120 |

Phosphatgehalte im Schneeschmelzwasser vom Flüelapass Juni 1965

Die Verteilung der Phosphate im Niederschlag westlich der Stadt Erlangen:

Welchen Schwankungen der Gehalt der Mineralstoffe allgemein im Niederschlag unterworfen ist, kann an einem engbegrenzten Gebiet mit gestaffelten Auffangstellen erkannt werden.
Deshalb wurden im Gebiet westlich des Hygienisch-bakteriologischen Institutes der Universität Erlangen solche Untersuchungen ausgeführt.
Die Tabelle 10 zeigt eine Zusammenstellung der Werte aus dieser Untersuchung im Zeitraum eines Jahres und gibt die Werte für Phosphat gelöst im Niederschlag wieder.

Es wurde beobachtet, daß die Werte an der Messstelle Institut nicht immer die höchsten sind, wie aufgrund der größeren Luftverunreinigung in der Stadt vermutet werden muß.
An der westlich der Stadt gelegenen Regnitzuferwiese tritt offensichtlich eine Umlenkung der Luftschichten ein, wie sie PETTENKOFER schon an der Isar in München beobachtet hatte. Die Staubanteile einer größeren Luftschicht sedimentieren hier in stärkerem Maße als anderswo.
So kommt es, daß man an einer solchen Auffangstelle häufig höhere Werte finden kann als in der Innenstadt.
Dadurch kommt den Flüssen und Seen eine ganz beachtliche luftreinigende Wirkung zu. Die Verunreinigungen der Luft entfalten an Oberflächengewässern eine hygienisch sehr bedenkliche Wirkung.
Überträgt man diese Verhältnisse auf den Bodensee, so darf man in der Uferregion einen erhöhten Staubanfall erwarten. Die Auffanggeräte wurden aus diesem Grunde in einiger Entfernung auf den Anhöhen um den See aufgestellt.

TABELLE 10

mg $PO_4$ gelöst/Liter 1963/64

| | Institut o km | Regnitz 500 m westl. | Wasserturm 1500 m | Möhrend. Forst 2000 m westlich |
|---|---|---|---|---|
| 30.4. 63 | 0,230 | | 0,114 | |
| 2.5. | 0,420 | | 0,196 | |
| 7.6. | 0,170 | | 0,095 | |
| 9.6. | 0,240 | | 0,115 | |
| 13.6. | 0,010 | | 0,010 | |
| 18.6. | 0,018 | | 0,016 | |
| 25.6. | 0,014 | | 0,018 | |
| 30.6. | 0,018 | | 0,010 | |
| 3.7. | 0,000 | | 0,000 | |
| 8.7. | 0,010 | | 0,012 | |
| 11.7. | 0,024 | | 0,078 | |
| 27.7. | 0,040 | | 0,086 | |
| 5.8. | 0,130 | 1,100 | 0,220 | 0,030 |
| 6.8. | 0,094 | 0,105 | 0,100 | 0,074 |
| 9.8. | 0,058 | 0,200 | 0,126 | 0,022 |
| 14.8. | 0,120 | 0,056 | 0,038 | 0,045 |
| 24.8. | 0,012 | 0,010 | 0,012 | 0,010 |
| 31.8. | 0,022 | 0,012 | 0,018 | |
| 3.10. | 0,082 | 0,068 | 0,026 | 0,098 |
| 5.10. | 0,018 | 0,024 | 0,014 | 0,019 |
| 7.10. | 0,016 | 0,018 | 0,012 | 0,017 |
| 3.11. | 0,105 | 0,185 | 0,115 | 0,050 |
| 6.11. | 0,240 | 0,020 | 0,015 | 0,018 |
| 10.11. | 0,000 | 0,010 | 0,000 | 0,000 |
| 14.11. | 0,000 | 0,000 | 0,018 | 0,010 |
| 18.11. | 0,040 | 0,010 | 0,000 | 0,000 |
| 21.11. | 0,000 | 0,010 | 0,000 | 0,010 |
| 26.11. | 0,010 | 0,018 | 0,020 | 0,000 |
| 3.12. | 0,000 | 0,010 | 0,025 | 0,010 |
| 4.12. | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| 13.12. + | 0,180 | 0,170 | 0,145 | 0,170 |
| 18.12. + | 0,340 | 0,160 | 0,115 | 0,125 |
| 27.12. + | 0,090 | 0,070 | 0,110 | 0,080 |
| 3.1. 64 + | 0,190 | 0,065 | 0,100 | 0,030 |
| 9.1. + | 0,120 | 0,270 | 0,065 | 0,065 |
| 11.1. | 0,180 | 0,290 | 0,090 | 0,340 |
| 15.1. + | 0,050 | 0,080 | 0,055 | 0,055 |
| 23.1. + | 0,240 | | 0,180 | 0,150 |
| 8.2. + | 0,140 | 0,120 | 0,210 | 0,150 |
| 10.2. | 0,195 | 0,180 | 0,120 | 0,100 |

+ Schnee

Verteilung der Phosphate (gelöst) im Niederschlag westlich des Stadtgebietes von Erlangen

Niederschlagsuntersuchung im Gebiet zwischen Überlinger See und Singen am Hohentwiel.

Ähnlich wie in Erlangen wurde auch im westlichen Vorland des Überlinger Sees eine Untersuchung der Niederschläge ausgeführt. Es wurde, wie aus Tabelle 11 zu ersehen ist, im Gebiet zwischen Bodanrück und Singen am 2o.3.1964 eine Schneeuntersuchung und im August des gleichen Jahres eine 1o-tägige Untersuchung des Regens an den gleichen Auffangplätzen gemacht. Hierzu wurde das Auffanggerät A benützt.

Die Untersuchung hat bei den Schneeproben ergeben, daß sich im Untersuchungsgebiet die Gehalte für gelöstes Phosphat zwischen o,o36 und o,o72 mg $PO_4$/Liter bewegen. Die Untersuchungsstellen Liggeringen und Espasinger Strand liegen mit o,o6o mg und o,o72 mg am höchsten. Man muß hier ebenso, wie in Erlangen an der Regnitz, eine Umlenkung der Luftschichten an den Kammlagen erwarten, die auch bei den Regenproben stets die höchsten Werte im Bereich des Überlinger Sees lieferte. RIEM und QUELLMALZ haben eine ähnliche Beobachtung auf den Höhen des Schwarzwaldes gemacht (siehe später).

Die Gehalte an gelöstem Phosphat im Schneeschmelzwasser bewegen sich im Untersuchungsgebiet zwischen Liggeringen und Singen zwischen o,o36 mg/Liter und o,o55 mg/Liter und zeigen an, daß hier eine weiträumige gleichmäßige Verteilung der Flugasche stattfindet, die ohne große Verluste den See erreicht.
Weiter oben konnte schon gezeigt werden, mit welchen Phosphatgehalten bei den Meßstellen Haldenhof, Liggeringen, Espasinger Strand und Überlingen im Laufe einer fortlaufenden Regenperiode zu rechnen ist.

TABELLE 11

| | mg $PO_4$gelöst/l | Schnee | Regen | Regen | Regen | Regen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Entnahmeort | 2o.III | 1o.VIII | 12. | 18. | 19.VIII |
| I | Überlingen Auf dem Stein | o,o67 | o,o55 | o,o75 | o,125 | o,o3o |
| II | Strand Espasingen | o,o72 | | o,o7o | o,o7o | o,o25 |
| III | Liggeringen | o,o6o | | o,o5o | | o,o65 |
| IV | Langenrain | o,o38 | o,o65 | o,o9 | o,o7o | o,o75 |
| V | Güttingen | o,o36 | o,o86 | o,o65 | o,o75 | o,o25 |
| VI | Stahringen | o,o44 | o,185 | o,o65 | o,1o | o,o3 |
| VII | Steisslingen | o,o48 | o,11o | o,o5 | o,o55 | o,o2o |
| VIII | Neuhaus bei Singen | o,o48 | o,o75 | o,o7o | o,14 | o,o2o |
| IX | Hohentwiel | o,o55 | | | | |

Gelöste Phosphate im Regen und Schneeniederschlag im Gebiet westlich des Überlinger Sees

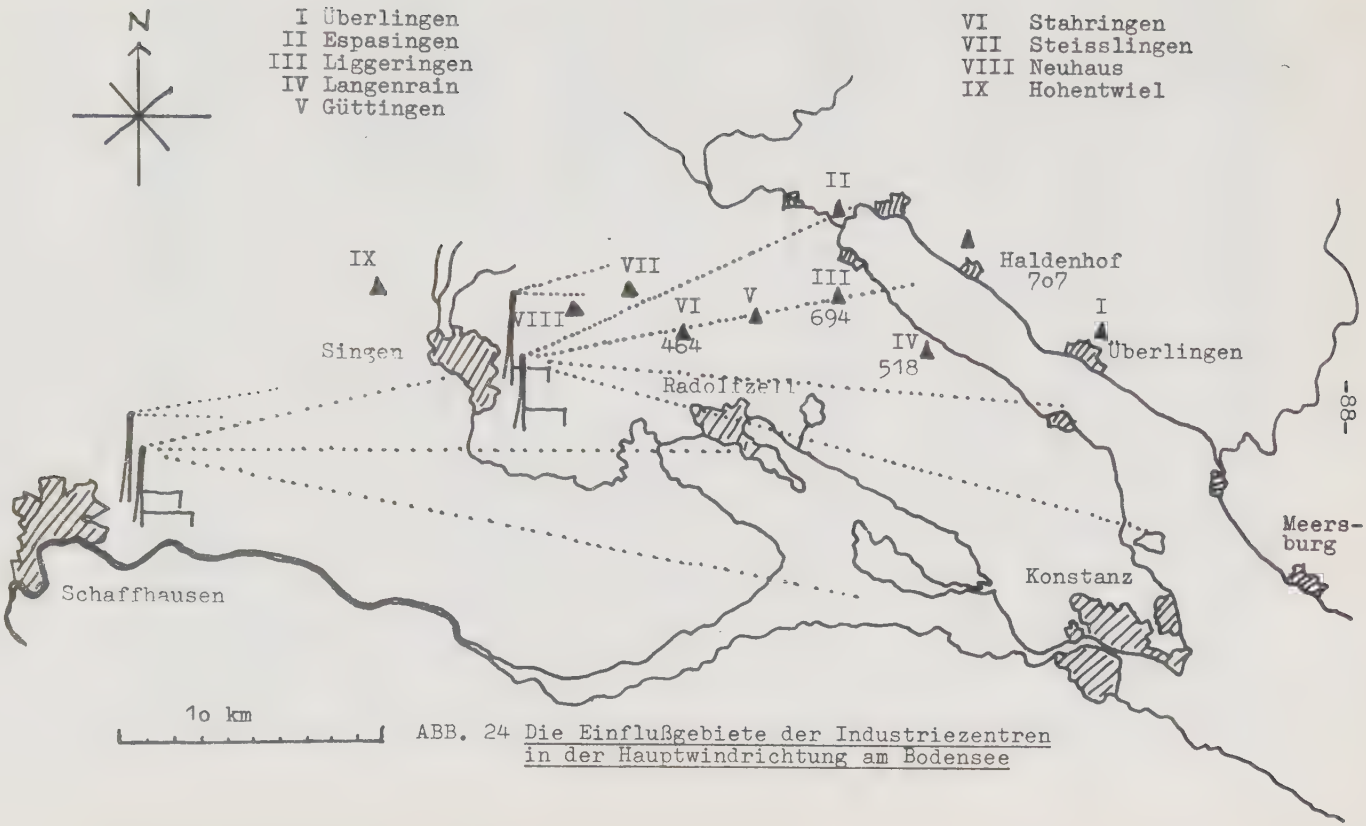



ABB. 24 Die Einflußgebiete der Industriezentren in der Hauptwindrichtung am Bodensee

Die Abb. 24 gibt eine Darstellung der Lage der Meßstellen um den Überlinger See und im westlichen Vorland des Überlinger Sees.
Bei der Auswahl der Auffangplätze wurden nur solche Orte gewählt, die fern von Siedlungen und auf freien Flächen einen völlig unbeeinflußten Auffangvorgang zulassen. Eine Aufstellung der Geräte auf Ackerland oder in Waldnähe wäre ebenso falsch wie in der Nähe von Fahrwegen oder unter Hochspannungsleitungen, weil von diesen und vielen anderen möglichen Einflüssen das Ergebnis beeinflußt wird.

Für die Aufstellung von Auffanggeräten eignen sich hoch gelegene freie Wiesen, Anhöhen und exponierte Plätze am besten und liefern die sichersten Ergebnisse.

2.34 Die Nährstoffe im Niederschlag und im Seewasser.

Der Stickstoff der Niederschläge wurde schon häufig untersucht und seine Bedeutung für die Landwirtschaft beschrieben. Einige neuere Ergebnisse dienen zum Vergleich:
SCHARRER und SCHROPP geben 1940 in Weihenstephan für eine 7-jährige Untersuchung bei 750 mm ein Mittel von 1,92 mg Ges.-N/Liter Niederschlag an.
SCHARRER und FAST fanden 1951 0,03 bis 3,9 mg Ges.-N/Liter wobei die Werte für Nitrat-N 0,15 bis 4,6 mg/Liter und Ammoniak-N 0,16 bis 3,55 mg/Liter waren. Der durchschnittliche Ges-N-Gehalt dieser Arbeit betrug 6,9 mg/l; er wurde allerdings bei der sehr geringen Niederschlagsmenge von 391 mm erhalten, wo erfahrungsgemäß die Werte immer höher ausfallen.
Eigenes Ergebnis:
Für Erlangen wurden bei 314 untersuchten Litern Niederschlag im Mittel 1,0 mg Ges.-N/Liter gefunden.
Dieser Wert setzt sich aus 0,42 mg/Liter Nitrat-N und 0,58 mg/Liter Ammoniak-N zusammen.

Wie Tabelle 12 zeigt, fanden wir am Bodensee o,79 mg Ges.-N/Liter bei o,31 mg/Liter Nitrat-N und o,48 mg/Liter Ammoniak-N.
Diese Werte liegen wesentlich niedriger als die Werte anderer Autoren, bewegen sich aber durchaus in der Mitte der häufig anzutreffenden Werte, die ERIKSSON in seiner Zusammenstellung früherer Arbeiten für Europa angibt.

Es hat sich gezeigt, daß langfristige Untersuchungen niedrigere Werte ergeben. So hat KRZYSCH (1958) nur 1,8 mg/l Gesamt-N gefunden und kommt damit unserem Ergebnis näher als die obengenannten Arbeiten.

Entsprechend den Litergehalten zeigen auch die pro Jahr und Hektar zugeführten Stickstoffbeträge erhebliche Spannen und bewegen sich zwischen 2,5 und 24 kg/Hektar.

SCHARRER und FAST fanden sogar 28 kg N/ha und GERICKE und KURMIES fanden im Mittel von neun über das Bundesgebiet verteilten Meßstellen 22,2 kg N/ha mit Schwankungen von 12,7 bis 49,2 kg N.
KRZYSCH ermittelte in Dahlem eine Zufuhr von 9,8 kg/ha Ges-N im Jahr bei 577 mm Niederschlag. Der durchschnittliche Litergehalt betrug bei ihm 1,9 mg Ges.N/Liter und der höchste gemessene 8,9 mg Ges.N/Liter, dieser war aber in einem trockenen Monat gemessen. In 9o % aller Fälle schwankte der in Berlin-Dahlem bestimmte Gehalt zwischen 1 bis 3 mg N/Liter.

Aus dem Vergleich der eigenen Stickstoffzahlen mit denen anderer Autoren ergibt sich, daß unsere Zahlen eher niedriger liegen, so darf man auch für die folgenden Phosphatergebnisse in allen Fällen mit Zahlen rechnen, die nicht zu hoch angegeben werden.

Über den Phosphatgehalt der Niederschläge liegen bisher nur wenige Berichte vor:
TRIESCHMANN fand 1918/19 bei einer 9-monatigen Untersuchung in MOUNT VERNON in IOWA, einer Ortschaft mit 2ooo Einwohnern, die 27 km von der nächsten Industriesiedlung entfernt ist, im Mittel aus 564 Liter Niederschlag o,oo25 mg $PO_4$gelöst/Liter Regenwasser.
SCHARRER und FAST (1951) fanden in Gießen o,147 bis o,523mg gelöstes Phosphat/Liter. Niedriger liegen die Litergehalte in der Untersuchung von GERICKE und KURMIES, die zwischen o,o21 und o,123 mg $PO_4$gelöst/Liter schwanken. Als Durchschnittswert wurde bei dieser Arbeit o,o77 mg $PO_4$gelöst/Liter erhalten, das entspricht beinahe dem von KRZYSCH ermittelten Wert, der sich bei Schwankungen von o,o bis o,424 mg $PO_4$gelöst/Liter auf o,o8o mg belief.
Die zugehörige Jahreszufuhr von 53,5 mg $PO_4/m^2$ nähert sich sehr unserem für den Überlinger See für ein amtliches 7o-jähr. Niederschlagsmittel von 78o mm berechneten Wert von 49,14 mg/$m^2$/Jahr.

Die Tabelle 13 zeigt die eigenen Ergebnisse, die aus den zwischen 1962 und 1965 zu verschiedenen Jahreszeiten durchgeführten Untersuchungen erhalten wurden:

Im Stadtgebiet von Erlangen wurden in dieser Zeit 962 Liter Niederschlag (Regen und Schneeschmelzwasser) einzeln untersucht und hierbei ein Mittelwert von o,116 mg/$PO_4$gelöst/l erhalten, während bei der zugehörigen Gesamt-$PO_4$-Bestimmung ein Mittelwert von o,5o6 mg/Liter gefunden wurde.

Vergleicht man diese Werte mit dem von uns im Gebiet des Überlinger Sees erhaltenen Ergebnis von o,o63 mg $PO_4$gelöst/l und o,183 mg Gesamt-$PO_4$/Liter, so erkennt man, daß die Verhältnisse dort nicht so extrem liegen wie in Erlangen, aber im Vergleich zu den vorher angeführten Werten und im

TABELLE 12

| langj. Niederschlag | Erlangen 644 mm | | | | Bodensee - Überlinger See 78o mm | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Proben | untersucht Liter | mg | mg/l | mg/644 l | untersucht Liter | mg | mg/l | mg/78o l |
| $PO_4^{---}$ gelöst | 962 | 112,3 | o,116 | 74,4 | 447 | 28,2 | o,o63 | 49,2 |
| P | | | o,o35 | | | | o,o2o | |
| $PO_4^{---}$ ungelöst | 719 | 282,2 | o,39o | | 389 | 48,4 | o,12o | |
| P | | | o,119 | | | | o,o4o | |
| Gesamt-P | | | o,154 | 99,5 | | | o,o6o | 46,8 |
| $NO_3^-$ | 314 | 579,3 | 1,84 | | 229 | 3o9,7 | 1,35 | |
| $NO_3$-N | | | o,42 | | | | o,31 | |
| $NH_4^+$ | 314 | 233,3 | o,75 | | 229 | 142,29 | o,62 | |
| $NH_4$-N | | | o,58 | | | | o,48 | |
| Gesamt-N | | | 1,oo | 644 | | | o,79 | 616 |

Gesamt-Bilanz aller untersuchten Proben (Phosphate und Stickstoff)

auf die von KRZYSCH für Berlin gefundenen Werte von o,o84 mg/l $PO_4$gelöst recht beachtlich sind undden Einfluß der Industriezentren in Singen und Schaffhausen auf das Bodenseegebiet bestätigen.

RIEM und QUELLMALZ haben 1959 beobachtet, daß das Niederschlagswasser auf dem Feldberg (1493 m ü.M.) im Schwarzwald wesentlich höhere Gehalte an Mineralstoffen aufweist, als an einer Probenahmestelle, die, nur 15 km entfernt, nahe Freiburg (348 m ü.M.) liegt.
Sie untersuchten die Niederschläge auf Kalzium, Magnesium, Kalium, Natrium, Ammoniak-N, Nitrat-N, Chloride und Schwefel. Die Probenahme erfolgte mit jenem durch das Internationale Meteorologische Institut der Universität Stockholm entwickelten Gerät, das für die Probenahme von Regen und Luft vorbereitet ist und eine monatliche Probenahme vorsieht. An der nur monatlichen Probenahme muß Kritik geübt werden, weil durch vielerlei Umsetzungen mikrobiologischer Art die Regenwasserprobe einer genauen analytischen Bewertung nicht mehr tauglich ist.
In diesem Zusammenhang interessiert allerdings, daß die Autoren weiter darüber berichten, daß bei einer gleichzeitigen Luftuntersuchung auf dem Feldberg wesentlich niedrigere Salzgehalte gefunden werden und führen den Einfluß der 4o km südlich gelegenen Stadt Basel an, die eine Anreicherung der Stoffe in der Luft verursacht. Diese sind dann in der Höhenlage bei Niederschlägen nachweisbar, während sich diese Luftmassen in zu großer Höhe über der Probenahmestelle im Tal befinden, um auch hier ausgewaschen zu werden und im Regen nachweisbar zu sein.
Vergleichen wir diese Beobachtungen mit den Beobachtungen am Überlinger See, so finden wir auch hier eine Parallele in den höheren Gehalten bei den Probenahmestellen auf dem Bodanrück und auf dem Haldenhof (7o7 m ü.M.), wo jeweils die höchsten Werte gefunden wurden.

GEORGII und WEBER (1960) haben in einer vergleichenden Untersuchung gezeigt, daß die Konzentrationen der Stoffe ($NH_3$, $NO_3$, $SO_4$ und Cl) in den Niederschlägen mit steigender Niederschlagsmenge abnehmen, die Zusammensetzung der Stoffkonzentrationen als solche aber überall weitgehend gleich ist.

Diese Beobachtung konnte nicht bestätigt werden: Vergleicht man die Zahlen dieser Untersuchung für Stickstoff und Phosphor am Bodensee und in Erlangen (Tabelle 12), so sieht man, daß am Überlinger See bei einem Niederschlagsmittel von 780 mm (70-jähr.Mittel) z.B. 616 mg Stickstoff und 46,8 mg Phosphor pro $m^2$ im Niederschlag enthalten sind, während in Erlangen bei 644 mm Niederschlag (langjähr. amtl. Mittel) 644 mg $N/m^2$ und 99,5 mg $P/m^2$ im Jahr gefunden werden.
Das von GEORGII und WEBER angegebene konstante Verhältnis ist also auch nicht entfernt zu erkennen.

Man kann dem Ergebnis entnehmen, daß es sich beim Stickstoff der Niederschläge um einen Stoff handelt, der auch aus der Verunreinigung der Niederschläge durch industriellen Einfluß stammt.
Wäre das nämlich nicht der Fall, so müßte man unter der Annahme einer weiträumigen Verteilung der Luftverunreinigungen dort, wo eine Erhöhung der Phosphate vorliegt, keine solche der Stickstoffverbindungen finden.

Vergleich der Sommer- und Winterergebnisse:

Die Frage nach der Verteilung und Höhe der Nährstoffgehalte in den Niederschlägen im Sommer und Winter ist oft gestellt worden und im Hinblick auf den Phosphatgehalt bisher noch nicht untersucht worden.

Aus Tabelle 13 kann man das Ergebnis dieser Untersuchung ablesen. Um von vornherein Fehler durch eine verschiedene Zahl der untersuchten Proben oder Überschneidung der Zeiträume zu vermeiden, wurde bewußt eine beschränkte Zahl von Proben in einem begrenzten Zeitraum verglichen.
Das Ergebnis zeigt, daß bei den gelösten Phosphaten kein Unterschied zwischen Sommer- und Winteruntersuchung gefunden wurde. Bei den Gesamt-$PO_4$-Werten, die auch in anderen Fällen sehr schwanken, verhalten sich die Zahlen der beiden Jahre 1964 und 1965 gerade entgegengesetzt und man sollte diese letzteren Zahlen nicht verallgemeinern.

Von Bedeutung bleibt aber das Ergebnis bei den gelösten Phosphaten, das mit Sicherheit aussagt: kein Unterschied zwischen Sommer und Winteruntersuchung.

TABELLE 13
Stadtgebiet Erlangen und Nürnberg

| | S C H N E E Jan.-März | | | R E G E N April - Juli | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Phosphat | mg $PO_4$ | Liter | mg/l | mg$PO_4$ | Liter | mg/l |
| gelöst 1964 | 16,158 | 1o5 | o,153 | 15,51o | 1o3 | o,15o |
| Gesamt 1964 | 61,642 | 1o2 | o,6o1 | 41,6o1 | 111 | o,375 |
| | | | | | | |
| gelöst 1965 | 24,897 | 278 | o,o89 | 25,184 | 272 | o,o93 |
| Gesamt 1965 | 78,436 | 2oo | o,391 | 13o,423 | 2o5 | o,635 |

Vergleich der Phosphatgehalte aus Winter- und Sommeruntersuchungen

Die Phosphate im Seewasser als Zeichen der Eutrophierung.

In der Zeit vor 1940 soll der Bodensee mit Sicherheit noch kein lösliches Phosphat enthalten haben. ELSTER und EINSELE konnten 1935 zu keiner Jahreszeit und an keiner Stelle des Epi- und Metalimnions gelöstes Phosphat nachweisen. GRIM stellte 1950/52 im Hypolimnion des Obersees 2 bis 3 Gamma Phosphat-Phosphor ($PO_4$-P) fest. FAST fand 1954 während der Stagnation in allen Schichten der untersuchten Profile 2 bis 4 Gamma $PO_4$-P und in den letzten Jahren vor dem Wasserwerk Konstanz in verschiedenen Tiefen während der Vollzirkulation 6 Gamma/Liter.
KLIFFMÜLLER wies 1958 zwischen Langenargen und Arbon 7 Gamma/Liter und 1959 bereits 9 Gamma $PO_4$-P/Liter jeweils nach Abschluß der Vollzirkulation nach. Er berechnet eine Gesamtzufuhr aus den Flüssen von 1800 t Phosphor für den See im Jahre 1958/59. Die im See theoretisch verbleibende Phosphatmenge wächst nach seiner Berechnung alle 2 Jahre um den Betrag einer jährlichen Zufuhr, was bei der Verteilung auf die Wassermassen im See eine Konzentrationserhöhung von jährlich 1,5 Gamma/Liter bedeuten würde.
Eigene Bestimmungen der Phosphate im Seewasser zeigen, daß die Werte heute bereits wieder angestiegen sind und Spitzenwerte wie sie FAST(1959)für verschiedene Schichten bereits zwischen 40 und 63 Gamma $PO_4$/Liter fand, keine Seltenheit mehr sind.

Phosphat- Anreicherung im Überlinger See und Bodensee pro Jahr und in der oberen 1o-Meter-Schicht.

Der mittlere Jahresniederschlag 1963/64 betrug: am Überlinger See 78o mm. (Bodman 77o, Überlingen 695, Meersburg 885. (vgl. 8o-jähriges Mittel 796 mm.)
Bei 447 untersuchten Litern Niederschlag (siehe Tabelle 12) wurden als Mittel

63 Gamma $PO_4$ gelöst / Liter
und 12o " $PO_4$ ungelöst/Liter ermittelt.

Die 1o-Meter-Schicht enthält 1o.ooo Liter Wasser /$m^2$.
Bei 78o mm Niederschlag werden dieser Schicht im Jahr zugeführt:

$PO_4$gelöst: o,o63 mg x 78o = 49,14o mg/$m^2$/Jahr = 4,9 Gamma/l
$PO_4$ungelöst: o,12o mg x 78o = 93,66o mg/$m^2$/Jahr = 9,3 Gamma/l
Gesamt -$PO_4$: = 14,2 Gamma/l

Das Seewasser wird folglich in der oberen 10-Meter-Schicht im Jahr durch die Niederschläge um 4,9 Gamma gelöstes, 9,3 ungelöstes = 14,2 Gamma Gesamt-Phosphat pro Liter angereichert.

Auf das Gesamt-volumen des Bodensees berechnet, bedeutet das 1 Gamma/Liter gelöstes $PO_4$ oder 3 Gamma/Liter Gesamt-$PO_4$, weil sich das Wasservolumen der oberen 1o-Meterschicht zum Gesamtvolumen des Sees wie 1 : 5 verhält.

Daraus ergibt sich für den 539 $km^2$ großen Bodensee eine

Gesamtzufuhr von: 77 t Gesamt-Phosphat pro Jahr.
= 26,5 t Phosphat gelöst
und 5o,5 t Phosphat "ungelöst".

In den Mündungsgebieten und Buchten des Sees ist der Zustand der Eutrophie heute schon erreicht, d.h. es kommt zunächst zu Massenentwicklungen von Algen und Wasserpflanzen, die im nährstoffreichen Wasser sich schnell vermehren.

Hier konnten z.B. am westlichen Ende des Überlinger Sees im Einlaufgebiet der Stockacher Ach immer wieder Werte von 12o - 184 Gamma $PO_4$gelöst/Liter noch in 5o bis 1oo Meter Entfernung vom Ufer nachgewiesen werden.
GRIM gibt an, daß die Pflanzenproduktion des freien Wassers im Obersee heute das Zehn-bis Zwanzigfache gegenüber der Zeit vor 3o Jahren beträgt. Der Vermehrung des Phytoplanktons folgt die des Zooplanktons, der Massenproduktion folgt ein Massensterben, wobei der Sauerstoffvorrat für den Abbau der versinkenden organischen Stoffe in tieferen Schichten verbraucht wird. Ähnlich wie in Tiefbrunnen treten dann als Indikatoren für eine solche Sauerstoffarmut Reduktionserscheinungen ein, d.h. wir finden weniger Nitrat, dafür aber Nitrit und sogar Ammoniak. Diese chemischen Indikatorstoffe haben im See, auch wenn sie erheblich zunehmen würden, gesundheitlich keine Bedeutung, sind aber ein Zeichen für den Grad der Eutrophie, die dann aber in absehbarer Zeit das Seewasser für die Verwendung als Trinkwasser unmöglich macht.
Zur Vermeidung solcher Folgen gilt es heute alle Quellen ausfindig zu machen, die sich sichtbar oder unsichtbar an der Eutrophierung des Sees beteiligen und gegebenenfalls auch nach Verwirklichung der Klärsysteme am Bodensee noch weiter wirken und die Eutrophierung in kürzerer oder längerer Zeit dennoch herbei führen.
Eine dieser wichtigen Quellen ist der Einfluß der Nährstoffe in den Niederschlägen auf das Seewasser, wie diese Untersuchung zeigen konnte.

Z u s a m m e n f a s u n g :

1) Die natürlichen Inhaltstoffe der Niederschläge treten mengenmäßig gegenüber den durch Verkehr und industrielle Verbrennung entstehenden Stoffen weitgehend zurück. Dies gilt vor allem für die kaum untersuchten Phosphate.
2) Vor allem lösliche Salze der Orthophosphorsäure sind als Minimumstoffe für die Eutrophierung der Oberflächengewässer entscheidend.
3) Ihre Zufuhr über die Niederschläge ist unabwendbar, die zugeführte Menge jedoch als industrielle Emission regulierbar.
4) Die jährliche Zufuhr an gelösten und ungelösten Phosphaten mit den Niederschlägen in den Bodensee beträgt 14,2 Gamma/Liter Seewasser = 77 t.
5) Der durchschnittliche Gehalt der Niederschläge an gelösten Phosphaten beträgt in Erlangen o,116 mg/Liter und am Überlinger See o,o63 mg/Liter bzw. o,5o6 und o,183 mg Ges.$PO_4$/Liter.
6) Mit dem Chargenauffangsystem wurde festgestellt, daß nach Trockenheit bei beginnenden Niederschlag die Hauptlast der mineralischen Staubanteile mit den ersten Litern Niederschlag ausgewaschen wird.
7) Durch Abspülen der auf Pflanzen festhaftenden Luftverunreinigungen (Flugstaub-u.asche) kann man sich ein Bild über die örtlichen Staubbelastungen von Luft und Niederschlägen machen und wertvolle Vergleiche ziehen.
8) Durch winterliche Schneeuntersuchung kann im Nahbereich von Industrie und Siedlungen der Ausbreitungsvorgang der Emissionen bei Inversionswetterlage genau beobachtet werden.
9) Der Stickstoff der Niederschläge stammt im Gegensatz zum Phosphor nicht nur aus industriellen Emissionen.
1o) Die dritte Reinigungsstufe der Oberflächengewässer wird dort fragwürdig, wo zu der unvermeidlichen Grundbelastung durch natürliche Zuflüsse noch eine Aufstockung über die Luft und ihre Inhaltstoffe erfolgt, sodaß die Grundbelastung über 5 Gamma $PO_4$/Liter beträgt.

## Literaturverzeichnis


ARENS K. — Die Kutikuläre Exkretion des Laubblattes
Jahrb.wiss.Bot. 80 (1934) 248-300

ATKINS W.R. — Seasonal variation of the phosphate and silicate content of sea water
Journ. of Marine biol. Assoc. 15 (1928)

AURAND, DELIUS und SCHMIER — Bestimmung der mit dem Niederschlag und Staub dem Boden zugeführten Radioaktivität
Schriftenreihe des Vereins für Wasser-Boden-Lufthygiene Berlin Nr. 17 (1960)

BARTH W. — Grundlegende Untersuchungen über die Reinigungsleistung von Wassertropfen
Staub 19, (1959) 175

BAUER H. und VOGEL H. — Mitteilungen über die Untersuchung von Wasser-u.Grundproben aus dem Bodensee
Jahreshefte d. Vereins f.vaterländische Naturkunde (1892) 13

BERG H. — Einführung in die Bioklimatologie
Bonn (1947) 55

BERG H. — pH-Werte des Niederschlags in Köln
Meteorol. Rdsch. (1959) 47

BUTZE H. — Lavaströme und Aschenregen
Leipzig (1955)

BOMHARD H.G. — Der Einfluß von Steinkohlenflugasche auf Boden und Pflanze
Diss. (1955) T.H.München

BORNEFF J. u. FISCHER R. — Polycyclische, aromatische Kohlenwasserstoffe in Oberflächenwasser
Arch.f.Hyg.u.Bakt. 146, (1963) 572

CAUER H. — Chemische Spurenstoffe in der Hochgebirgsluft und an der Nordseeküste
Arch.f.physikal.Therapie 3, (1951) 42

CAUER H. — Einiges über den Einfluß des Meeres auf den Chemismus der Luft
Balneologe 5, (1938) 410

CHALUPA J. — CSSR zit. n. Limnologica

CULLY, FISHER, LANGER et al. — Scavening Action of Rain on Air-borne Particulate Matter.
Industrial and Engg.Chem. 48, (1956) 1512

De LUCA S. — Recherches sur les matieres organiques et minerals des eaux pluic.
Compt.Rend. 53, 153-156 (1861) zit.n.Eriksson (1952) Lit No 1o1

EGNER H. — Die Bedeutung der Nährstoffzufuhr durch Luft u. Niederschläge f.d.Bodenfurchbarkeit
Landwirtsch.Forschg. VII 9o (1954/55)

EGNER H. u. ERIKSSON E. — Current Data on the Chemical Composition of Air and Precipitation
Tellus 7, (1955) 134

EFFENBERGER E. — Über die Ausbreitung von Luftverunreinigungen
Arch.f.Hyg.u.Bakt. 139, (1955) 42

EFFENBERGER E. — Bemerkungen zu den Staubuntersuchungen in der Hygiene und Meteorologie
Ztschr. f. Hyg. 134, (1952) 98

EFFENBERGER E. — Die Verunreinigung der Stadtluft durch industrielle Abgase u.Geruchstoffe
Städtehygiene (1953) 321

ELSTER H.J. u. EINSELE W. — Beiträge zur Hydrographie des Bodensees.
Intern.Revue d.ges.Hydrobiologie u.Hydrographie 35, (1937) 522
36, (1938) 241

ENGEL H. — Das Verhalten der Blätter bei Benetzung mit Wasser
Jahrb.wiss.Bot. 88, (1939) 816-861

EINSELE W. u. VETTER H. — Untersuchungen über die Entwicklung der physikal.u.chem.Verhältnisse im Jahreszyklus in einem mäßig eutrophen See,
Intern.Revued.ges.Hydrobiologie u. Hydrographie 36, (1938) 286

EINSELE W. Über die Beziehungen des Eisenkreislaufs zum Phosphatkreislauf im eutrophen See.
Arch.f.Hydrobiol. 24, (1936) 664

ERIKSSON E. The Yearly Circulation of Chloride and Sulfur in Nature.
Tellus 11, (1959) 375

ERIKSSON E. Composition of Atmospheric Precipitation I u. II
Tellus 4, (1952) 215 u. 28o

ERIKSSON E. Report on the second informal conference on atmospheric chemistry.
Tellus 7, (1955) 388

FAST H. Systematische Untersuchungen über den chemischen u. bakteriolog.Zustand des Bodensees
Vom Wasser (1955) 11

FAST H. u. SAUER K. Die chemische Zusammensetzung südbadischer Grundwässer. Herkunftsfrage u. Typologie
Vom Wasser 25, (1958) 7o

FAST H. Neuere Untersuchungen über den Zustand des Bodensees.
Vom Wasser (196o) 11

FLÜGGE C. Grundriss der Hygiene Berlin (1915) 93

GEORGII H.W. Oxides of Nitrogen and Ammonia in the Atmosphere
J.of Geophysical Research 68, (1963) 369

GEORGII H.W. u. WEBER E. Die chemische Zusammensetzung von Einzelniederschlägen
Schriftenband der Univ.Frankfurt 196o zit.n.Zschr.Staub 21, (1961) Nr. 1

GERICKE S. u. KURMIES B. Pflanzennährstoffe in den atmosphär. Niederschlägen.
Die Phosphorsäure 17 (1957) 279

GESSNER F. Untersuchungen über den Nährstoffgehalt und die Planktonproduktion von Rovigno.
Not.d.deut.-ital.Inst. für Meeresbiol. in Rovigno (1936)

GRÄF W. Über natürliches Vorkommen und Bedeutg. der kanzerogenen,polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffe.
Medizinische Klinik 60, (1965) 561

GRIM J. Die chemischen u. planktologischen Veränderungen des Bodensees in den letzten 30 Jahren.
Archiv f. Hydrobiologie 22, (1955) 310

HUSS E. persönl. Mitteilung (1965)

INGHAM G. Effect of Materials absorbed from the Atmosphere in maintaining soil fertility.
Soil Science Vol 70, (1950) 205

JUNGE C.E. Recent Investigations in Air Chemistry
Tellus 8, (1956) 127

KLIFFMÜLLER R. Beiträge zum Stoffhaushalt des Bodensees
Intern.Revue d.ges.Hydrobiol. 45, (1960) 359

KLIFFMÜLLER R. Der Anstieg des Phosphatphosphors als Ausdruck fortschreitender Eutrophierung im Bodensee.
Intern.Revue ges.Hydrobiol. 47, (1962) 118

KNORR M. Trinkwasserprobleme in industriellen Siedlungsräumen.
Deut.Zentrale f. Volksgesundheitspflege e.V. Band 9, (1962) 66

KNORR M. Hygienische Folgen der Schiffbarmachung des Hochrheins für den Bodensee
Arch.f.Hyg.u. Bakt. 149 (1965) 199

KNORR M., GRÄF W. u. KLATTE O.J.
Über Verfärbungen des Wassers, Huminsäuren und Urochrome.
Arch.f.Hyg.u.Bakt. 147, (1963) 1o8

KNORR M. u. KLATTE O.J.
Über den Gehalt des Schnees an anorg.Phosphor und Stickstoffverbindungen, ferner an org.Substanz, u. seine hygien.Bedeutung für Luft u. Wasser.
Arch.f.Hyg.u.Bakt. 147, (1963) 94

KÖHLER A.
Über den Regeneinfluß bei Staubniederschlagsmessungen mit Haftflächen-u.Topfsammelverfahren.
Beitr.z.Physik d.Atmosph. 36, (1963) 148

KRZYSCH G.
Der N- P-u. K-Gehalt der Niederschläge in Berlin-Dahlem.
Ztschr. Pflanzenernährg.Düng.u.Bod. kd. 82, (1958) 138

LAUSBERG Th.
Quantitative Untersuchungen über die kutikuläre Exkretion des Laubblattes
Jahrb.wiss.Bot. 81 (1935) 769-8o6

LAWES J.B. u. GILBERT J.H.
On Agricultural Chemistry.
J.Roy.Agr.Soc. 12 (1851) 1-4o

LAWES J.B. u. GILBERT J.H.
On the amount of, and methods of estimating ammonia and nitric acid in rain water.
British Assoc.Reports 1954, 7o-77

LÖBNER A.
Vergleichende Untersuchungen über den Staubgehalt der Großstadluft im Winter u. im Sommer
Kl.Mitt.f.d.Mitgl.d.Ver.f.Wa-Bo-Lu-Hyg. 13, (1937) 181

LÖBNER A.
1o Jahre Regenwasseranalyse
Ges.Ing. 7o (1949) 196

LÖBNER A.
Ergebnisse von Staubniederschlagsmessungen u. ihre Abhängigkeit von der Form des Meßgeräts
Ges.Ing. 8o, (1959) 112

LÖBNER A. u. NEHLS
Außenlufthygiene I
Schriftenreihe des Vereins f.Wa.-Bo.-Luft-Hygiene Berlin H 12 (1957) 23

MOOR W.A. u. BROWNING G. — The substances dissolved in rain and snow. Chem.News 1921 Jan.

NEUWIRTH R. — Luft- u.niederschlagschemische Untersuchungen im Südschwarzwald. Meteorol.Rdsch. 9, (1956) 215

NEUWIRTH R. — Unterschiede in der Staubbelastung zwischen Ebene und Höhenlage. Meteorol.Rdsch. 12, (1959) 144

OHLE W. — Phosphor als Initialfaktor der Gewässereutrophierung Vom Wasser Bd. XX 11 (1953)

OHLY Chr. — Die klimatischen Bodenzonen und ihre charakt.Bodenbildungen. Internat.Mitt.f.Bodenkunde 3, (1913)

OST K. u. MIRISCH G. — Über Messungen an Staubniederschlägen in der Umgebung eines größeren Kraftwerkes auf Steinkohlenbasis. Mitt.d.Vereinigg.d.Großkesselbes. 55, (1954) 689

REITER — zit.n. Georgii u. Eriksson

REIFFERSCHEID H. — Zum Keimgehalt der Luft. Ann.d.Meteorol. 5, (1952) 363

RIEM H. u. QUELLMALZ E. — Die Bestimmung der Pflanzennährstoffe im Regenwasser u. in der Luft und ihre Bedeutung f.d.Landwirtschaft. Festschrift d.Staatl.landwirt.Vers.u. Forschungsanstalt Augustenberg 1959

RHODE G. — Flugasche u. Pflanzenwachstum Z.ges.Hyg.u.Grenzgeb. 8, (1962) 333

ROSSBY C.G. u. EGNER H. — On the chemical climate and its variation with the atmospheric Tellus 7, (1955) 118

RUTTNER F. — Grundriß der Limnologie Berlin 1962

SCHARRER K. u. FAST H. — Untersuchungen über die dem Boden durch die Niederschläge zugeführten Pflanzennährstoffe. Ztschr.f.Pflanzenernährg.Düngg. u. Bodenkd. 55, (1951) 97

SCHARRER K.u. SCHROPP W. — Über den Stickstoffgehalt der Niederschläge. Forschungsdienst 5, (1940) 469

SELENKA F. u. RUSCHKE — Arch. f. Hyg. u. Bakt. (1965)

STEINER — nach Ruttner zit.

STEINHAUSER F. — Die pH-Werte des Niederschlags, der Schneedecke und des Grundwasser in Wien. Arch.Meteorol.Geophysik Biokl.Ser B.Bd.9 (1958) 86-1oo

SÜRING R. — Die Wolken Leipzig 1941

THILO E. — Angew.Chem. 67, (1955) 141, 3o8

TRIESCHMANN J.E. — Nitrogen and other compounds in rain and snow. Chemical News 1919 Vol CXIX No 3o94

WALTHER J. — Einleitung in die Geologie Jena 1894 III

WEISSNER — Der Wald als natürlicher Schutzdamm gegen die Luftverunreinigen in den Ballungsräumen Wasser, Luft u.Betrieb (1961) 96

Herrn Professor Dr. M. Knorr danke ich sehr für die Überlassung des Themas, für die Möglichkeit in seinem Institut arbeiten zu können und für die unermüdliche Unterstützung bei dieser Arbeit.

Ich danke auch allen Mitarbeitern und Angestellten des Instituts, ohne deren Hilfe die Arbeiten im Gelände nicht möglich gewesen wären.

Offset-Fotodruck
– W. Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 15336 –